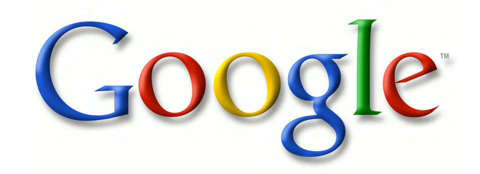


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Digitized by Google

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received Oct., 1896.
Accessions No. 64497. Class No.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Encyklopädie

der

Elektrochemie.

II. Band.

Digitized by Google

Digitized by Google

Theorie

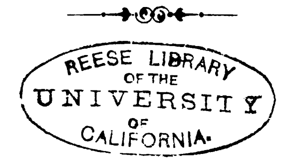
Elektrolytischer Vorgänge

von

Dr. Friedrich Vogel,

Herzogl. Braunschweig. Professor, Privatdocent a. d. Kgl. Techn. Hochschule in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung im Texte.



Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1895

Digitized by Google

QD553
V62

64197

Digitized by Google

Vorwort.

In den nachfolgenden Blättern habe ich versucht, eine gedrängte Zusammenstellung derjenigen theoretischen Erwägungen zu geben, welche bei elektrolytischen Zerlegungsarbeiten in Betracht kommen, nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft. Dabei war es mein Bestreben, die vielfach in der Literatur zerstreuten Beobachtungsresultate in Zahlentabellen zusammenzustellen und zugleich dem Leser die von mir benutzte Literatur an die Hand zu geben. Wenn auch die Literaturangaben auf absolute Vollständigkeit wohl keinen Anspruch erheben können, so hoffe ich doch, dass mir wesentliche Arbeiten für das vorliegende Thema nicht entgangen sind. Die Literatur erstreckt sich bis zum Ende des Jahres 1894 hin.

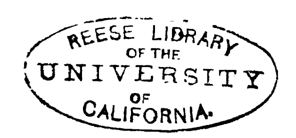
Charlottenburg, im März 1895.

Der Verfasser.


REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

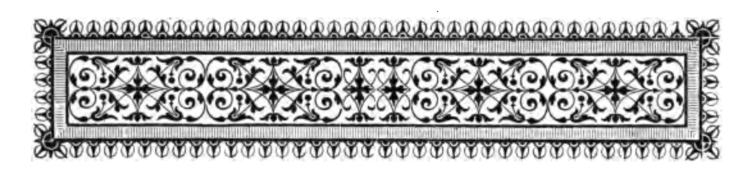
Digitized by Google

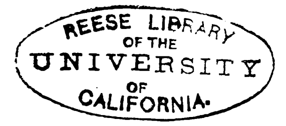

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Inhalts-Verzeichniss.

Digitized by Google

Digitized by Google





1. Abschnitt.

Die Maasseinheiten.

1. Absolute Maasse.

Als Maasseinheit für jede beliebige physikalische Grösse eignet sich jede gleichartige Grösse, wenn nur ihre äusseren und inneren Bedingungen genau definirbar sind. So kann man etwa als Einheit der elektrischen Stromstärke diejenige wählen, welche in einem Schliessungskreise von gegebenen metallischen Stoffen bei gegebenem Querschnitt und Länge der einzelnen Leiter durch eine Faraday'sche Scheibe von gegebenen Dimensionen in einem gegebenen magnetischen Felde erzeugt wird, wenn auch die Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibe gegeben ist. Um mit einer so definirten Stromeinheit einen anderen elektrischen Strom vergleichen zu können, muss man eine bestimmte Wirkung beider Ströme ins Auge fassen. So könnte etwa in den Stromkreis des Einheitsstromes ein Silbervoltmeter eingefügt sein. Scheidet sich in diesem Voltmeter an einer der Zuführungsstellen des Stromes Silber ab, in 1 Sekunden n Gramm, und würden in anderen Stromkreisen $2n$, $3n$ ... Gramm Silber in derselben Zeit abgeschieden, so könnte man sagen, diese Ströme seien 2, 3 ... mal so stark als der erste, oder wenn dieser $= 1$ gesetzt wird, so wären jene Ströme 2, 3 ....

Zum Vergleich einer in der angedeuteten Art willkürlich angenommenen Maasseinheiten braucht man mithin

Digitized by Google

immer gewisse erkennbare Wirkungen, und es ist auch fraglich, ob immer Proportionalität herrscht zwischen der einen erkennbaren Wirkung und einer anderen. So könnte man eine Stromstärke definiren durch die Temperaturerhöhung in einem metallischen Leiter von einem bestimmten Stoffe und gegebenen Dimensionen im Dauerzustande bei gegebener Aussentemperatur. Die chemische und die dynamische Wirkung eines Stromes, welcher 20 Grad Temperaturerhöhung bewirkt, ist aber keineswegs doppelt so gross, als diejenige eines Stromes, welche nur um 10 Grad die Temperatur steigert.

Der modernen Naturwissenschaft ist es gelungen, die physikalischen Erscheinungen alle unter einander in Beziehung zu bringen durch die gegenseitige Umwandelbarkeit der Energieformen in einander, in letzter Instanz in Beziehung zu den mechanischen Erscheinungen der Ruhe und Bewegung, welche am leichtesten für uns fasslich ist. In der Mechanik nun kann jede Grösse, wie die der Geschwindigkeit, der Beschleunigung, der Kraft und der Arbeit auf drei fundamentale Grössen zurückgeführt werden, auf die der Länge, der Masse und der Zeit, welche aprioristische Anschauungsbegriffe sind. Durch gesetzmässige Wirkungen führt man dann auch andere physikalische Grössen auf diese Grundeinheiten zurück und nennt eine Maassgrösse, welche in diesen fundamentalen ausgedrückt ist, eine absolute Maassgrösse. Die Art und Weise, wie die Fundamentaleinheiten der Länge, der Masse und der Zeit mit einander verknüpft sind, heisst die Dimension der Maassgrösse.

Von dem Pariser Elektrikerkongress wurden als Grundeinheiten die Länge Centimeter (cm), die Masse eines Gramms (grm) und die Zeit einer Sekunde (sec) angenommen, allerdings dieses so gewonnene absolute Maasssystem nicht streng durchgeführt. Wir nennen das streng durchgeführte cm-grm-sec-System in Folgendem das reine

Digitized by Google

cm-grm-sec-System im Gegensatz zu dem praktischen Maasssystem des Congresses und beschränken uns hinsichtlich der elektrischen Grössen auf das sogen. elektromagnetische Maassystem, d. h. dasjenige Maasssystem, welchem die mechanischen Wirkungen zwischen Magneten und elektrischen Stromkreisen zugrunde liegen.

2. Die Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Bewegung eines materiellen Punktes misst man durch die in der Zeiteinheit zurückgelegte Wegstrecke

$$v = \frac{l}{t} = \frac{dl}{dt}.$$

Dimenson einer Geschwindigkeit ist also

$$\text{Dim } v = \frac{l}{t} = lt^{-1}.$$

Im cm-grm-sec-System ist also die Geschwindigkeit 1 diejenige eines materiellen Punktes, welcher bei gleichförmiger Bewegung in der Sekunde einen Centimeter durchlaufen würde:

$$(v = 1) = \frac{\text{cm}}{\text{sce}} = \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

3. Die Kraft.

Zwischen Massen können je nach den physikalischen Zuständen derselben Wirkungen sich äussern, welche sich als das Bestreben kundgeben, die Entfernung der beiden Massen zu verändern. So wirken die Massen unmittelbar auf einander ein. Zu dieser Wirkung kann sich eine zweite gesellen, wenn sich dieselben in einem magnetischen oder elektrisirten Zustande befinden. Wir wollen zuerst nur die Wirkung der Massen auf einander betrachten, und zwar ohne auf die Uebertragung dieser Wirkung Rücksicht zu nehmen.

REESE LIBRARY UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

Wenn eine Masse auf eine zweite Masse einwirkt, oder eben dieser zweiten Masse eine Kraft ertheilt, so übt diese letztere Masse auf ein Hindernis, welches der Wirkung derselben entgegengesetzt wird, einen Druck aus. Dieser Druck ist proportional der Masse zu setzen, denn wenn wir uns alle Massen aus gleichen Urtheilen zusammengesetzt denken, so würde jedes Theilchen der zweiten Masse von der ersten Masse beeinflusst. Der Druck auf ein Hindernis muss also der Anzahl der Urtheilchen, d. h. eben der Masse selbst proportional sein. Stellt man der Wirkung der beiden Massen auf einander kein Hindernis in den Weg, so ertheilt jede der anderen eine Beschleunigung. Je grösser die Beschleunigung ist, welche einer Masse ertheilt wird, um so grösser werden wir die auf sie ausgeübte Kraft annehmen, d. h. wir werden beide proportional setzen. Ist die Beschleunigung, welche irgend einer Masse m ertheilt wird, a, so ist die Kraft

$$k = m \cdot a = m \frac{l}{t^2} = m l t^{-2},$$

da der Geschwindigkeitszuwachs $\frac{l}{t \cdot t}$ in der Zeiteinheit das Maass der Beschleunigung ist. Im cm — grm — sec-System ist also

$$\text{Dim } k = \text{grm} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}^{-2}.$$

Die Einheit der Kraft ist diejenige, welche zwei in einem Punkte vereinigt gedachten Massen eines Gramms in der Entfernung von einem Centimeter auf einander ausüben. Man nennt diese Einheit der Kraft eine Dyne. Bekanntlich ertheilt die Erde jeder Masse, also auch der eines Gramms, an der Erdoberfläche eine Beschleunigung von rund 981 cm per Sekunde. Nun wird sehr häufig unter der Bezeichnung Gramm nicht nur die Masse, sondern eine Kraft verstanden und zwar eben die Kraft, welche der Masse eines Gramms durch die Erde ertheilt wird.

Digitized by Google

Es ist also

$$1 \text{ Gramm-Kraft} = 981 \text{ Dyn.}$$

Noch häufiger ist gerade in der Technik das Maass der Kraft die Kraft, welche der Masse eines Kilogramms an der Erdoberfläche ertheilt wird. Da die Kraft proportional der Masse und 1 kg = 1000 grm ist, so ist

$$1 \text{ Kilogramm-Kraft} = 981\,000 \text{ Dyn.}$$

4. Die mechanische Arbeit.

Wenn auf eine Masse eine Kraft ausgeübt wird, welche wir uns als konstant vorstellen wollen, obwohl es streng genommen in der Wirklichkeit solche Kräfte nicht giebt, d. h. Kräfte, welche unabhängig von dem Orte sind, an welchem sich die Masse befindet, und wird diese Masse gegen die Wirkung der Kraft bewegt, so wird eine Arbeit der Masse von aussen her zugeführt. Oder wenn sich die Masse unter Wirkung der Kraft bewegt, so leistet diese Kraft Arbeit. Die von der Kraft geleistete Arbeit kann entweder der Masse als sogen. lebendige Kraft innewohnen oder nach aussen abgegeben werden, indem andere Massen gegen andere Kräfte bewegt werden. Man nennt die Arbeit der Masse das Produkt aus der Kraft und der Wegstrecke, welche die Masse zurückgelegt hat:

$$A = k \cdot l.$$

Es ist also

$$\text{Dim } A = (\text{Dim } k) \cdot l = \frac{m \cdot l}{t^2} \cdot l = m\, l^2\, t^{-2}.$$

Im cm — grm — sec-System ist die Arbeit eins diejenige, welche geleistet wird, wenn eine Masse gegen die Kraft einer Dyne um 1 cm verschoben wird. Man nennt diese Arbeit 1 Erg. Es ist also

$$1 \text{ Erg} = 1 \text{ Dyn} \cdot 1 \text{ cm} = \text{grm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-2}.$$

In der Technik ist als Maass der Arbeit das Kilogramm-Meter im Gebrauch, d. h. diejenige Arbeit, welche verrichtet wird, wenn die Masse eines Kilogramms gegen

Digitized by Google

die Wirkung der Erde um einen Meter gehoben wird. Da nun 1 met = 100 cm und 1 kg-Kraft — 981000 Dyn (§ 3) ist, so wird:

$$1 \text{ kg-met (Arbeit)} = 98 \cdot 100 \cdot 000 \text{ cm} \cdot \text{Dyn}.$$

5. Der mechanische Effekt.

Die Arbeit, welche verrichtet wird, wenn eine Masse gegen die Wirkung einer Kraft k um die Wegstrecke l verschoben wird, ist die gleiche, ob nun die Bewegung in einer Zeit t_1 oder t_2 vor sich geht. Man kann aber auch die Frage stellen, wie gross ist die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit, wobei wir uns die Bewegung und Kraft der Einfachheit halber als konstant vorstellen wollen. Man nennt dann die auf die Zeiteinheit bezogene Arbeit den mechanischen Effekt.

Es wird:

$$\text{Eff} = \frac{A}{t}.$$

Es ist also die Dimension des mechanischen Effekts:

$$\text{Dim Eff} = \frac{\text{Dim } A}{t} = m \cdot l^2 t^{-3}.$$

Im cm—grm—sec-System ist der Effekt 1 dann an einer Masse wirksam, wenn die Arbeit 1 Erg in jeder Sekunde verrichtet wird:

$$(\text{Eff} = 1) = \frac{\text{Erg}}{\text{sec}} = \text{grm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-3}.$$

In der Technik wird bisweilen, konform der Arbeit des Meterkilogramms, als Maasseinheit des Effekts das Meterkilogramm per Sekunde angenommen. Nach Obigem ist also

$$\frac{1 \text{ kg} \cdot \text{met (Arbeit)}}{\text{sec}} = 98 \cdot 100 \cdot 000 \frac{\text{cm} \cdot \text{Dyn}}{\text{sec}}.$$

Vielfach wird aber 1 Pferdestärke (P.S) als Einheit des Effekts gesetzt und man rechnet dieselbe zu 75 kg-met per sec. Es wird demnach:

Digitized by Google

$$1\ \text{P.S} = \frac{75\ \text{kg}\cdot\text{met (Arbeit)}}{\text{sec}} = 75\cdot 98\cdot 100\cdot 000\ \frac{\text{cm}\cdot\text{Dyn}}{\text{sec}}$$

$$= 7357500000\ \frac{\text{cm}\cdot\text{Dyn}}{\text{sec}}\ (\text{rund}\ 736\cdot 10^7).$$

6. Das Wärmeäquivalent.

Um die Temperatur einer Masse zu erhöhen, kann man diese Masse mit einer zweiten Masse von höherer Temperatur in Berührung bringen. Die zweite Masse wird dann in ihrer Temperatur erniedrigt, während die der ersten Masse zunimmt. Man sagt dann, die zweite Masse hat eine gewisse Wärmemenge abgegeben, welche von der ersten Masse aufgenommen worden ist. Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass die Wärmemenge, welche einer Masse zugeführt werden muss, um eine bestimmte Temperaturerhöhung zu bewirken, proportional der Masse ist und von der Natur der Masse abhängt, dagegen nicht streng proportional der Temperaturerhöhung ist. Die Proportionalität zwischen der Masse und der Wärmemenge ist selbstverständlich, wenn man sich die Wärme als das Produkt der lebendigen Kräfte der kleinsten Theile der Masse vorstellt. Als Einheit der Wärmemenge nimmt man diejenige an, welche imstande und nothwendig ist, die Masse Eins, für uns also die eines Gramms, von einem bestimmten Stoffe, als solchen wählt man das Wasser, um einen Grad der hunderttheiligen Temperaturskala von einer bestimmten Anfangstemperatur, 0 Grad C., zu erwärmen. Die so definirte Wärmemenge nennt man eine Calorie, oder zum Unterschiede von Wärmemengen, welche auf eine andere Masseneinheit bezogen sind, eine Gramm-Calorie (grm-Cal). Es erhellt hieraus, dass

$$1\ \text{kg-Cal} = 1000\ \text{grm-Cal}\ \text{ist.}$$

Die Erfahrung hat ferner bestätigt, dass man eine Temperaturerhöhung auch bewirken kann durch mechanische Arbeit. Die durch mechanische Arbeit erzeugte

Digitized by Google

Wärmemenge ist proportional der umgeformten mechanischen Arbeit, d. h. eine Wärmemenge ist einer mechanischen Arbeit äquivalent. Die Versuche über das mechanische Aequivalent der Wärme haben ergeben rund:

$$1 \text{ grm-Cal} = 426 \text{ grm (Kraft)} \cdot \text{met},$$

und da 1 grm (Kraft) = 981 Dyn, 1 met = 100 cm ist, so folgt:

$$1 \text{ grm-Cal} = 981 \cdot 100 \cdot 426 \text{ cm} \cdot \text{Dyn} = 417\,900 \text{ cm} \cdot \text{Dyn}$$
$$= 4{,}164 \cdot 10^7 \cdot \text{cm} \cdot \text{Dyn}.$$

7. Die magnetische Menge.

Gewisse Stoffe können einen physikalischen Zustand annehmen, in welchem neben den Kräften der Massentheilchen noch andere Kräfte wirken. Der hervorragendste Vertreter dieser Stoffe ist das Eisen. Denkt man sich einen sehr langen und sehr dünnen Eisenstab, welcher in diesen, als magnetisch bezeichneten, Zustand versetzt ist, so kann man die Kraftwirkungen darstellen, als ob sie von zwei Punkten ausgingen, und man nennt dann diese beiden Punkte die magnetischen Pole der Magnetnadel. Die Kräfte zwischen den Polen zweier solcher Magnetnadeln kann man auch wieder gesondert betrachten, obwohl es physikalisch unmöglich ist, zwei Pole einer Nadel von einander zu isoliren. Man spricht dabei von einer magnetischen Menge eines Poles oder Mengen mehrerer Pole, ohne damit über die Natur des magnetischen Zustandes irgend eine Vorstellung zu verknüpfen. Man definirt geradezu die magnetischen Mengen aus den Kraftwirkungen und setzt die zwischen zwei Magnetpolen wirkenden Kräfte proportional den magnetischen Mengen der beiden Pole M und M'. Die Erfahrung zeigt ferner, dass die zwischen zwei Polen oder magnetischen Mengen wirkenden Kräfte umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung r sind. Wir werden also setzen:

$$k = \frac{M \cdot M'}{r^2}.$$

Digitized by Google

REESE LIBRARY

Sind die beiden Polmengen M und M' einander gleich, so wird

$$k = \frac{M^2}{r^2},$$

oder

$$M = r\sqrt{k}.$$

Da nun r eine Länge und $k = m\frac{l}{t^2}$ ist, so folgt

$$\text{Dim } M = l \cdot m^{\frac{1}{2}} \frac{l^{\frac{1}{2}}}{t} = m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}} t^{-1}.$$

Im cm — grm — sec-System definiren wir die magnetische Menge 1 oder den Einheitspol, dadurch, dass er in der Entfernung 1 cm auf einen gleichen Pol die Kraft 1 Dyn ausübt. Dabei kann die Kraft anziehend oder abstossend wirken, wonach sich die Polarität, bezw. das Vorzeichen beider magnetischer Mengen, bestimmt.

In der Definition der magnetischen Mengen fehlt allerdings noch eine Bestimmung, nämlich in welchem umgebenden Medium die Kraft gemessen wird. Es wird stillschweigend angenommen, dass sich die Angaben auf Luft von mittlerer physikalischer Beschaffenheit beziehen.

8. Die Stromstärke.

Versuche zeigen, dass auch Kraftwirkungen stattfinden zwischen Magnetpolen und Drahtstücken, welche sich in einem solchen physikalischen Zustande befinden, dass man sagt, sie seien von einem elektrischen Strome durchflossen. Die Erfahrung zeigt dabei, dass man die Kraft dk, welche von der magnetischen Menge M eines Poles auf ein kleines, sehr dünnes Leiterstück ds in der Entfernung r ausgeübt wird, proportional setzen kann M und ds und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung r. Die Kraftrichtung steht senkrecht auf der durch ds und den Pol gelegten Ebene. Ausserdem hängt die Grösse der Kraft noch von der Stärke jenes physikalischen Zustandes in ds ab. Wir werden die Stärke

Digitized by Google

dieses Zustandes, oder die Stärke des elektrischen Stromes i in ds, proportional der Kraft setzen:

$$dk = \frac{i \cdot M \cdot ds}{r^2}.$$

Wir denken uns nun viele solcher ds, welche alle in demselben elektrischen Zustande sich befinden, zu einem Kreise vom Radius ρ vereinigt. Im Mittelpunkte des Kreises befinde sich der Pol M, während der andere Pol so weit abliegt, dass man von seiner Einwirkung auf den Kreisstrom absehen kann. Die Verbindungslinie beider Pole stehe senkrecht auf der Ebene des Kreises. Alle von den einzelnen ds wirkenden Kräfte sind dann parallel zur Magnetnadel, d. h. der Kreisstrom sucht sich entweder nach dem zweiten Pole hin zu bewegen, oder von ihm zu entfernen. Die Einzelkräfte dk addiren sich zu einer Gesammtkraft:

$$k = \int_s \frac{i \cdot M}{\rho^2} ds.$$

Da i, M und r für alle ds gleich sind, so folgt

$$k = \frac{i \cdot M}{\rho^2} \int_s ds = \frac{i \cdot M \cdot 2 \rho \pi}{\rho^2} = \frac{2 \pi i \cdot M}{\rho}.$$

Sehen wir nun nicht die Wirkung der magnetischen Menge M auf den ganzen Kreisstrom von der Länge $2 \pi \rho$, sondern nur auf ein Stück von der Länge ρ an, aber in der vorgenannten Richtung, so wird diese Kraft

$$k = \frac{i \cdot M}{\rho}.$$

Im reinen cm—grm—sec-System definiren wir die Stromstärke demzufolge so, dass sie in einem sehr dünnen Kreisbogen vom Radius 1 cm und der Länge 1 cm auf die magnetische Menge 1 (§ 7), welche sich im Mittelpunkte des Kreispunktes befindet, senkrecht zur Ebene des Kreises die Kraft einer Dyn ausübt. Aus obiger Gleichung folgt

Digitized by Google

$$i = \frac{k \cdot \rho}{M}$$

und da $(k = 1) = \text{grm} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}^{-2}$, $\rho = \text{cm}$, $M = \text{grm}^{\frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{\frac{3}{2}} \, \text{sec}^{-1}$ is, so folgt:

$$(i = 1) = \frac{\text{grm} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}^{-2} \cdot \text{cm}}{\text{grm}^{\frac{1}{2}} \, \text{cm}^{\frac{3}{2}} \, \text{sec}^{-1}} = \text{grm}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Der Pariser Kongress vom Jahre 1881 hat nicht diese Einheit selbst, sondern den zehnten Theil als Maasseinheit angenommen und 1 Ampère (Amp.) genannt. Es ist also

1 abs. cm — grm — sec-Stromeinh. = 10 Amp.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass zwischen diesen aus den dynamischen Wirkungen definirten Stromstärken und den aus den chemischen Wirkungen definirten Proportionalität herrscht.

9. Die Elektrizitätsmenge.

Wenn in einem Leiter der Elektrizität jener Zustand 1 Sekunde lang herrschte, welcher durch die Stromgrösse i gegeben ist, so sagt man, durch den Leiter ist die Elektrizitätsmenge $Q = i \cdot t$ geflossen. Als Einheit der Elektrizitätsmenge nimmt man deshalb in dem praktischen elektrischen Maasssystem das Produkt 1 Amp. · 1 sec und bezeichnet diese Einheit als 1 Coulomb (Cb).

10. Arbeitsleistung bei Stromverschiebung gegen Magnete.

Wir denken uns ein geradliniges Leiterstück, auf welches irgendwie vertheilte magnetische Mengen eine Gesammtkraft k senkrecht zu dem Leiterstück ausüben, wenn dasselbe von einem Strome i durchflossen wird. Verschieben wir dieses Leiterstück parallel mit sich selbst in der Zeit t um die Strecke l, während k konstant bleibt, so ist die Arbeitsleistung:

$$A = k \cdot l.$$

Digitized by Google

Dabei fliesst durch den Leiter eine Elektrizitätsmenge $Q = i \cdot t$. Dem Betrage der mechanischen Arbeit A muss nach dem Satze von der Erhaltung der Energie eine Arbeit in dem verschobenen Leiter entsprechen. Je nachdem die Arbeit gegen die Kraft k geleistet oder von ihr geleistet wird, entspricht der mechanischen Arbeit eine erzeugte oder verbrauchte elektrische Arbeit. Wir suchen zu der Elektrizitätsmenge $Q = i \cdot t$ einen Faktor E hinzu und setzen:

$$E \cdot Q = E \cdot i \cdot t = A$$

und nennen E die elektromotorische Kraft, oder auch die elektrische Spannung. Aehnlich, wie man bei Bewegung von Flüssigkeitsmengen in Röhren die Arbeitsleistung nach dem Produkt aus Flüssigkeitsmenge mal der Druckdifferenz berechnet und der Druckdifferenz die Ursache der Flüssigkeitsbewegung zuschreibt, so sieht man auch die elektrische Spannung als Ursache des Fliessens einer Elektrizitätsmenge an, ohne jedoch damit die Anschauung elektrischer Fluiden zu verbinden.

11. Einheit der elektromotorischen Kraft.

Nach der vorigen Gleichung ist:

$$E \cdot Q = A \quad \text{oder} \quad E = \frac{A}{Q}.$$

Im reinen cm — grm — sec - System ist $Q = \text{grm}^{\frac{1}{2}}\,\text{cm}^{\frac{1}{2}}$ und $A = \text{cm} \cdot \text{Dyn} = 1\,\text{Erg} = \text{grm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-2}$. Es folgt also

$$(E = 1) = \frac{\text{grm cm}^2\ \text{sec}^{-2}}{\text{grm}^{\frac{1}{2}}\ \text{cm}^{\frac{1}{2}}} = \text{grm}^{\frac{1}{2}}\ \text{cm}^{\frac{3}{2}}\ \text{sec}^{-2}.$$

Die Einheit der elektromotorischen Kraft wird, wie man sich ausdrückt, induzirt in dem Leiter oder verbraucht, wenn das Leiterstück gegen oder durch die konstante Kraft einer Dyne in der Sekunde um 1 cm bewegt wird, also die Arbeit 1 Erg in dieser Zeit geleistet wird. Auf dieser Gleichheit zwischen elektrischer Arbeit und mechanischer Arbeit beruht die Verwendung elek-

Digitized by Google

trischer Maschinen als Stromerzeuger, besser gesagt als Erzeuger elektrischer Energie unter Verbrauch mechanischer Energie, und als Elektromotoren. Ganz ähnlich kann man einem chemischen System elektrische Energie zuführen und dafür chemische potentielle Energie erzeugen, oder man kann chemische potentielle Energie verbrauchen und dafür elektrische Energie erhalten. Hiervon wird gerade im Verlaufe des vorliegenden Buches weiter zu reden sein.

Der Pariser Kongress hat nicht die reine cm-grm-sec-Einheit beibehalten, sondern den 100·000·000 oder 10^8 fachen Betrag davon und diese Maasseinheit 1 Volt (V) genannt. Es ist also

$$1 \text{ Volt} = 10^8 \cdot \text{grm}^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \text{ sec}^{-2}.$$

12. Die elektrische Arbeit.

Die Einheit der elektrischen Arbeit ist von dem Kongress konform als das Produkt von 1 Volt mal 1 Amp. mal 1 sec angenommen worden und mit dem Namen 1 Watt belegt worden.

$$1 \text{ Watt} = 1 \text{ Volt} \cdot 1 \text{ Amp} \cdot 1 \text{ sec} = 1 \text{ Volt} \cdot 1 \text{ Cb}.$$

Da nun (§ 4) 1 kg-met (Arbeit) = 98·100·000 Erg ist, so folgt:

$$1 \text{ kg (Kraft)} \cdot \text{met} = 98 \cdot 100 \cdot 000 \text{ abs} \cdot \text{elektr. Arbeitseinh.}$$
$$= 9{,}81 \text{ Volt} \cdot \text{Cb}.$$

Ferner war (§ 6) 1 grm-Cal = $4{,}164 \cdot 10^7$ Erg, folglich ist

$$1 \text{ grm-Cal } 4{,}164 \text{ abs. elektr. Arbeitseinh.} = 4{,}164 \text{ Watt}.$$

13. Der elektrische Effekt.

Genau so, wie man die mechanische Arbeit auf die Zeiteinheit bezog und dann Effekt nannte, bezieht man auch die elektrische Arbeit $E \cdot Q = E \cdot c \cdot t$ auf die Zeit-

Digitized by Google

einheit und nennt diese Grösse analog den elektrischen Effekt. Es wird:

$$\text{El. Eff} = \frac{E \cdot Q}{t} = E \cdot i,$$

also gleich dem Produkt aus Stromstärke und elektromotorischer Kraft. Die Einheit für den elektrischen Effekt ist das Volt·Amp und es ergiebt sich, da 1 Amp $= \frac{1}{10}$ abs Einh. 1 Volt $= 10^8$ abs·Einh. ist:

$$1 \text{ Volt} \cdot 1 \text{ Amp} = 10^7 \text{ abs} \cdot \text{Effekteinheiten.}$$

Da ferner (§ 5) 1 P.S $= 736 \cdot 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{sec}}$ ist, so ergiebt sich

$$1 \text{ P.S} = 736 \text{ Volt-Amp.}$$

14. Der elektrische Widerstand.

In jedem Leiter der Elektrizität wird elektrische Energie (Arbeit) in Wärmeenergie verwandelt. Die elektrische Arbeit setzt sich zusammen

$$A = E \cdot i \cdot t,$$

wenn E die wirkende elektromotorische Kraft in dem Leiter oder die Spannung an den Enden des Leiters, i die Stromstärke bedeutet, d. h. die Leiter haben die Fähigkeit, einen Betrag elektrischer Energie zu absorbiren und der weiteren Dienstbarmachung zu entziehen. Man schreibt deshalb den Leitern einen gewissen Widerstand gegen die Uebertragung elektrischer Energie zu.

Wird in einem Leiter irgend welcher Art nur elektrische Arbeit in Wärmearbeit verwandelt, so ergeben sich zwischen der Spannung E an den Enden und der Stromstärke i sehr einfache Beziehungen. Wenn die physikalische Beschaffenheit, insbesondere die Temperatur und der Molekularzustand ungeändert bleibt, so ist die in einem Leiter durch E hervorgerufene Stromstärke i der Spannung E an den Enden proportional. Wir können also setzen: $E = i \cdot w,$

Digitized by Google

und es heisst dann w der elektrische Widerstand des Leiters. Setzen wir diesen Werth von E in die vorige Gleichung ein, so erhalten wir die der elektrischen Arbeit äquivalente Wärmearbeit, abhängig von i, w und t und ausgedrückt in elektrischen Maassen:

$$A = i^2 \cdot w \cdot t.$$

Es zeigt sich ferner, dass der Widerstand w abhängt von den Dimensionen des Leiters und der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Leiters, und zwar ist der elektrische Widerstand proportional der Länge und umgekehrt proportional dem Querschnitt. Wir schreiben

$$w = a \cdot \frac{l}{q},$$

worin l die Länge, q der Querschnitt und a eine Materialkonstante des Leiters ist. Die Konstante a heisst der specifische Wiederstand des Materials. Sie hängt nicht unwesentlich von der Temperatur ab. Als Einheiten der Länge wird meist das Meter, für den Querschnitt das Quadratmillimeter gewählt. Wir werden später für Elektrolyte als Einheiten das Dezimeter und das Quadratdezimeter annehmen.

Ist $E \cdot i \cdot t = i^2 \cdot w \cdot t$ nur die in dem Leiter in Wärme umgewandelte elektrische Energie, so können wir schreiben:

$$w = \frac{E}{i}.$$

Dementsprechend würde im reinen cm—grm—sec-System sein

$$(w = 1) = \frac{grm^{\frac{1}{2}} \cdot cm^{\frac{3}{2}} \cdot sec^{-2}}{grm^{\frac{1}{2}} \cdot cm^{\frac{1}{2}} \cdot sec^{-1}} = cm \cdot sec^{-1}.$$

In dem praktischen elektrischen Maassystem ist die Einheit des Widerstandes 1 Ohm (Ω) genannt, und

$$1\,\Omega = \frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ Amp.}} = 10^9 \text{ abs} \cdot \text{Widerstandseinheiten.}$$

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Neben dieser Widerstandseinheit ist bisweilen noch die Siemens-Einheit (S.E) im Gebrauch, welche durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 met Länge und 1 Quadratmillimeter Querschnitt bei 0 Grad repräsentirt wird. Genaue Messungen haben ergeben:[1]

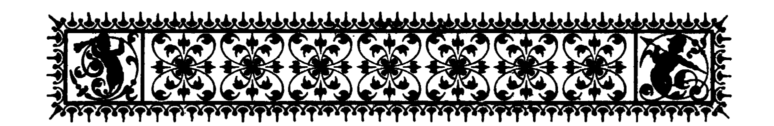
1 Ohm = 1,063 S.E.

Für unsere Rechnungen wird es genügen, abzurunden 1 Ohm = 1,06 S.E.

---

[1]) Mascart, de Neville u. Bénoit, Lum. électr. Bd. 12, S. 316; F. Kohlrausch, Abh. d. k. bayr. Ak. d. Wiss. II, Bd. 16, Abth. 3, S. 629 u. A.

Digitized by Google



2. Abschnitt.

Die Ohm-Kirchhoff'schen Gesetze.

15. Hintereinander-Schaltung.

Liegen mehrere Leiter nach Art einer Kette, so dass immer der Anfang des einen Leiters mit dem Ende eines zweiten verbunden ist und alle von derselben Stromstärke durchflossen werden müssen, so nennt man die Leiter hintereinander geschaltet. Bezeichnen $w_1\ w_2\ w_3 \ldots.$ die einzelnen elektrischen Widerstände der Leiter, so ist der Gesammtwiderstand:

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + \ldots. = \Sigma\, w_n.$$

Wenn in der ganzen Kette keine andere als Wärmearbeit geleistet wird, so ist die Stromstärke

$$i = \frac{E}{\Sigma\, w_n},$$

wenn E die Spannung an den äussersten Enden der ganzen Reihe ist. Die in Wärme verwandelte elektrische Arbeit ist $A = i^2 \cdot t \cdot \Sigma\, w_n.$

Werden dagegen in der Reihe andere elektromotorische Kräfte thätig: $E_1 + E_2 \ldots$, so wird die wirkende elektromotorische Kraft:

$$E + E_1 + E_2 + \ldots,$$

und
$$i = \frac{E + E_1 + E_2 + \ldots}{\Sigma\, w_n}.$$

Dabei können die $E_1\ E_2 \ldots$ einzeln positiv oder negativ sein, d. h. es können elektromotorische Kräfte im Sinne von E wirken oder entgegengesetzt.

Digitized by Google

16. Parallel-Schaltung.

Eine zweite Art von Schaltung von Leitern ergiebt sich, wenn man alle Anfänge und alle Enden der Leiter zusammenfasst, also alle Leiter sich zwischen zwei gemeinsamen Punkten verzweigen lässt. Sie heisst Parallelschaltung. Der elektrische Strom, welcher von der gemeinsamen Zuleitung kommt, verzweigt sich dann in die einzelnen Leiter. Zwischen den gemeinsamen Punkten herrscht aber die gleiche Spannung. Es seien $w_1\, w_2\, w_3 \ldots$ wieder die Widerstände der einzelnen verzweigten Leiter und die Spannung zwischen den gemeinsamen Enden E, und wird nur Wärmeenergie erzeugt, so können wir für jeden der Leiter das Ohm'sche Gesetz anwenden. Es wird, wenn $i_1\, i_2\, i_3 \ldots$ die Stromstärken in den einzelnen Zweigen sind:

$$E = i_1 w_1,$$
$$E = i_2 w_2,$$
$$E = i_3 w_3,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

oder $$i_1 w_1 = i_2 w_2 = i_3 w_3 = \ldots\ldots,$$

oder auch $\frac{i_1}{i_2} = \frac{w_2}{w_1}$; $\frac{i_1}{i_3} = \frac{w_3}{w_1}$, allgemein $\frac{i_n}{i_m} = \frac{w_m}{w_n}$.

Die Gesammt-Stromstärke in den gemeinsamen Zuleitungen ist

$$i = i_1 + i_2 + i_3 + \ldots.$$

Nennt man den Gesammtwiderstand der parallel geschalteten Leiter w, so muss für diesen das Ohm'sche Gesetz gelten, d. h. es muss sein:

$$E = i \cdot w = (i_1 + i_2 + i_3 + \ldots.)\, w.$$

Ersetzt man in diesem Falle die $i_1 \ldots.$ durch $\frac{E}{w_1} \ldots.,$ so erhält man

$$1 = \left(\frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2} + \frac{1}{w_3} + \ldots.\right) w,$$

Digitized by Google

oder

$$w = \frac{1}{\frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2} + \frac{1}{w_3} + \dots} = \frac{w_1\, w_2\, w_3 \dots w_n}{w_2\, w_3 \dots w^n + w_1\, w_3 \dots w_n + \dots}.$$

Im Nenner steht die Summe aller Kombinationen von $n-1$ Einzelwiderständen, wenn n Widerstände insgesammt parallel geschaltet sind.

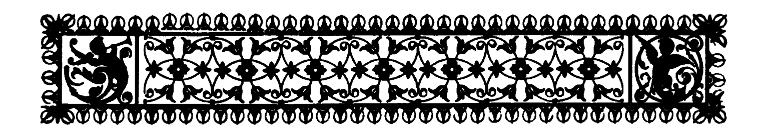
Wird in irgend einem der verzweigten Widerstände w eine elektromotorische Kraft E_x für eine andere Arbeitsleistung verbraucht, oder wirkt in diesem Zweige die elektromotorische Kraft E_x entgegen dem E (vergl. später Polarisation), so gilt für diesen Zweig die Gleichung:

$$E - E_x = i_x w_x \text{ oder } i_x = \frac{E - E_x}{w_x}.$$

Die specifischen Widerstände der Elektrolyte werden später in § 27 gegeben werden.



Digitized by Google



3. Abschnitt.

Chemische Grundbegriffe.

17. Atomgewicht und Molekulargewicht.

Die einfachsten chemischen Verbindungen sind die je zweier Elemente mit einander, sogen. binäre Verbindungen. Dabei kann sich aber ein bestimmtes Gewicht eines Elements mit nur einem oder mit verschiedenen Gewichtsmengen eines zweiten Elementes verbinden. Z. B. 1 grm Wasserstoff (*H*) verbindet sich mit 35,37 grm Chlor (*Cl*) zu 36,37 grm Chlorwasserstoff (*HCl*). Das relative Verbindungsgewicht von Chlor, bezogen auf Wasserstoff, kann man also setzen = 35,37. In ganz gleicher Weise findet man für Fluor (*Fl*) die Zahl 19,1, für Kalium (*K*) 39,03, für Natrium (*Na*) 23,0 u. s. w.; andererseits giebt 1 grm Wasserstoff mit 7,98 grm Sauerstoff 8,98 grm Wasser (H_2O) und mit 15,96 grm *O* das Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2; das Eisen *Fe* kann sich mit Sauerstoff verbinden, dass je 55,88 grm *Fe* verbunden sind mit 15,96 grm *O* (dem Eisenoxydul FeO), oder dass 111,76 grm (= 2·55,88) *Fe* verbunden sind mit 47,88 grm (= 3·15,96) *O* (zu Eisenoxyd Fe_2O_3), oder endlich muss man aus der Zusammensetzung der Eisensäure annehmen, dass in deren Anhydrid 55,88 grm *Fe* verbunden sein würden mit 47,88 grm (= 3·15,96) *O* zu FeO_3. Immer stehen aber die Gewichtsmengen in einfachen Zahlenverhältnissen. Nicht leicht zu übersehen können diese Zahlenverhältnisse

Digitized by Google

bei den Verbindungen des Kohlestoffs, in der sogen. organischen Chemie, werden.

Für die blosse Ermittelung der stofflichen Zusammensetzung der Körper würde die Kenntnis der genannten Zahlenverhältnisse genügen. Es hat sich aber gezeigt, dass zwei Körper in ganz gleichen Gewichtsverhältnissen derselben Elemente zusammengesetzt sein und demnach verschiedene Farbe, verschiedene Krystallform, kurzum ganz andere physikalische und chemische Eigenschaften haben können. Man bezeichnet solche Körper als isomer.

Man hat sich aber, insbesondere gedrängt durch die Erkenntnis, dass die Wärme einer Arbeit äquivalent ist, d. h. in letzter Instanz auf Bewegungserscheinungen zurückzuführen ist, über die Konstitution der Materie gewisse Vorstellungen gemacht. Wenn die Temperatur eines Körpers dadurch bestimmt wird, dass die Theile desselben sich in einem Bewegungszustande befinden, so müssen sie für die Bewegung Raum haben, d. h. die Körper müssen aus gesonderten Theilchen bestehen. Nun kann man einen chemisch einheitlichen Körper durch mechanische Mittel theilen, soviel man will, die Theile bleiben dem Ganzen doch in ihren Eigenschaften gleich. Man nimmt also an, dass ein chemisch einheitlicher Körper aus kleinsten, unter sich gleichartigen Theilchen besteht, und nennt diese Molekeln. Nun kann man aber einen chemisch einheitlichen Körper durch geeignete Mittel zerlegen in andere Körper (Elemente), welche von dem ersten Körper völlig verschieden sind, z. B. Chlornatrium in gasförmiges Chlor und festes Natriummetall. Umgekehrt verbinden sich auch, wie oben erwähnt, solche Körper mit einander zu einem neuen Körper. Man nimmt daher die Molekeln wieder aus kleinsten Theilchen der den Körper zusammensetzenden Elementarstoffe bestehend an, und nennt diese Theilchen Atome. In der Molekel müssen also die Atome derartig eng mit einander verknüpft sein,

Digitized by Google

dass die Eigenschaften der Elemente nicht mehr frei zur Wirkung gelangen können, sondern dass sich aus dem Zusammenwirken neue Eigenschaften ergeben.

Es ist klar, dass das Gewicht einer Molekel sich zusammensetzen muss aus der Summe der Gewichte der Atome. Wenn man daher die absoluten Gewichte der Atome und die Anzahl der einzelnen Atome in einer Molekel ermitteln könnte, so würde man als Summe derselben das absolute Gewicht der Molekel finden. Obwohl Versuche gemacht worden sind, die absolute Grösse und das absolute Gewicht der Molekeln zu ermitteln, so interessirt uns dieses hier doch weniger, vielmehr genügen uns Relativzahlen. Wir beziehen diese Relativgewichte auf Wasserstoff = 1. Wenn wird ausdrücken

Chlorwasserstoff .	= HCl,	d. h. 1 Atom H	u. 1 Atom Cl	= 1 Mol. HCl,
Chlornatrium . .	= $NaCl$,	„ 1 „ Na	„ 1 „ Cl	= 1 „ $NaCl$,
Wasser	= H_2O,	„ 2 „ H	„ 1 „ O	= 1 „ H_2O,
Wasserstoffsuperox.	= H_2O_2,	„ 2 „ H	„ 2 „ O	= 1 „ H_2O_2,
Eisenoxydul . . .	= FeO,	„ 1 „ Fe	„ 1 „ O	= 1 „ FeO,
Eisenoxyd . . .	= Fe_2O_3,	„ 2 „ Fe	„ 3 „ O	= 1 „ Fe_2O_3,

so müssen wir das Atomgewicht des Chlors schreiben 35,37 und das Molekulargewicht von HCl = 36,37, das Atomgewicht des Natriums 23,0, das Molekulargewicht $NaCl$ = 24,0, das Atomgewicht von Sauerstoff = 15,96, das Molekulargewicht von H_2O = 16,96 u. s. w.

18. Die Werthigkeit der Elemente.

Die Anzahl der Wasserstoffatome, welche ein Atom eines anderen Elementes chemisch binden kann, bezw. die Anzahl der Wasserstoffatome, welche das Atom dieses Elementes in einer chemischen Verbindung ersetzen kann, nennt man seine Werthigkeit oder Valenz. So können z. B. an Stelle von 1 grm H in HCl eintreten 23,0 grm Na und da wir 23,0 als Atomgewicht angenommen hatten, so sagen wir, Na ist einwerthig wie H und Cl. Im Wasser H_2O ist der Sauerstoff zweiwerthig, da er zwei

Digitized by Google

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Atome H bindet. Schreiben wir das Wasserstoffsuperoxyd $H_2 O_2$, so würde in diesem der Sauerstoff einwerthig sein. Ebenso erhalten wir für Fe verschiedene Werthigkeiten, je nach der Verbindungsreihe, welche wir betrachten. Da der Sauerstoff im Allgemeinen als zweiwerthig angesehen wird, so würde in der Oxydulreihe $Fe O$, $Fe Cl$... das Eisenatom zweiwerthig sein, in der Oxydreihe würden zwei Atome zusammen sechswerthig und in der Säurereihe würde gar ein Atom sechswerthig sein.

Noch mehr verschiedene Werthigkeiten würden sich für die Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen ergeben. Schreibt man das Methan nach der empirischen Formel CH_4, so ist C vierwerthig, während es bei der grossen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoff-Verbindungen $\frac{n}{m}$ werthig gesetzt werden kann, worin n und m schliesslich jede beliebige ganze Zahl bedeuten kann. Gerade die Erscheinung der vorerwähnten Isomerien hat aber dazu geführt, eine besondere Verkettung der Atome in der Molekel anzunehmen, so dass durch verschiedene Lagerung der Atome die Verschiedenheit isomerer Substanzen bedingt würde. Durch die Annahme solcher Verkettungen kann man auch die scheinbar verschiedene Werthigkeit desselben Atoms erklären. Man deutet die Verkettung symbolisch durch Striche an und verbindet mit einem Striche zugleich den Sinn einer Werthigkeit. Man hätte also das Chloratom $Cl—$, das Wasserstoffatom $H—$, das Sauerstoffatom $O=$ oder $—O—$ u.s.w. Die Bindung 1 Atom Cl und 1 Atom H bedeutet $H—Cl$. Denkt man sich an das zweiwerthige Sauerstoffatom ein einwerthiges Wasserstoffatom gelegt, $H—O—$, so bleibt noch eine Werthigkeit frei. Die Gruppe OH heisst die Hydroxylgruppe. Nun kann man an diese Hydroxylgruppe, welche für sich einwerthig ist, obwohl sie ein zweiwerthiges Atom enthält, ein einwerthiges Atom, z. B. wieder H, angefügt denken,

Digitized by Google

sodass H_2O entsteht: $H—O—H$, oder wieder einen einwerthigen Atomkomplex, etwa wieder $O—H$, sodass die Konstitutionsformel sein würde $H—O—O—H = H_2O_2$, d. h. man kann das Wasserstoff-Superoxyd als Vereinigung zweier Hydroxylgruppen ansehen. Das Kohlenstoffatom ist immer vierwerthig. Wie schon hervorgehoben, spielt die Annahme der Gruppirung besonders in der organischen Chemie eine grosse Rolle. Es würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen, die Annahme der Verkettungen für die Elektrochemie in ihren Konsequenzen zu verfolgen, angedeutet musste sie aber werden, da sie in der Elektrochemie der Kohlenstoff-Verbindungen nicht zu vernachlässigen ist.

Wir wollen uns an die empirischen Formeln halten und sagen H, Cl, Na u. s. w. sind einwerthig, O in H_2O zweiwerthig, Cu ist in $Cu\,Cl_2$ zweiwerthig, in $Cu_2\,Cl_2$ einwerthig oder besser $\frac{2}{2}$ = werthig, Fe ist in $Fe\,O$ zweiwerthig und in $Fe_2\,O_3$ $\frac{6}{2}$ = werthig u. s. f.

19. Avogadro's und van't Hoff's Gesetze.

Bereits im Jahre 1811 sprach Avogadro den Satz aus, dass gleiche Volumina von Gasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Molekeln enthalten. Man hat daher ein einfaches Mittel in der Hand, für gasförmige Körper die molekulare Zusammensetzung zu bestimmen, wenn man ihre Zusammensetzung nach Gewichtsmengen kennt und das spezifische Gewicht auf ein Normalgas, etwa Wasserstoffgas, bezieht. Gewisse Dämpfe zeigten aber Ausnahmen von der Regel, dass, wenn der Druck einer bestimmten Menge gemessen wurde bei verschiedenen Temperaturen, die Druckzunahme proportional der Temperaturzunahme sein sollte, z. B. der Schwefeldampf. Man sah sich zu der Annahme genöthigt, dass diese Abweichungen durch eine theilweise oder vollständige Aenderung der chemischen Konstitution der

Digitized by Google

Molekeln bedingt seien, d. h. dass die Molekeln bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenem Maasse dissociirt seien.

In ganz analoger Weise stellte van't Hoff[1]) für die Lösungen ein Gesetz auf. Denkt man sich eine Lösung eines Stoffes von dem reinen Lösungsmittel durch eine Wand getrennt, welche für das Lösungsmittel durchlässig ist, für den gelösten Stoff aber nicht, so übt dieser gelöste Stoff gegen die trennende Wand einen Druck aus, welcher der osmotische Druck genannt wird. Für Lösungen, welche gleichen osmotischen Druck haben, soll auch hier die Anzahl der Molekeln bei gleicher Temperatur im gleichen Volumen die nämliche sein, und der osmotische Druck soll proportinal der absoluten Temperatur sein, d. h. proportional der Temperatur, wenn dieselbe von — 273,4 Grad C. an gezählt wird. Wie für die Gase gilt bei gleicher Temperatur die Beziehung: osmotischer Druck mal Volumen ist konstant, und andererseits ist der osmotische Druck proportional der absoluten Temperatur. Zählen wir die Temperatur vom Gefrierpunkt des Wassers an (0 Grad C.), und nennen v das Volumen, p den osmotischen Druck und sind p_0 und v_0 die entsprechenden Grössen für 0 Grad C., so ist:

$$p \cdot v = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

worin $\alpha = \frac{1}{273,4}$ ist, wie bei den Gasen.

Aber auch hier zeigten sich Abweichungen von der Regel, welche nicht durch Beobachtungsfehler erklärt werden konnten oder als geringfügige Unterschiede zu betrachten waren, und diese Abweichungen treten besonders

---

[1]) J. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 1 (1887), S. 481: So „Arrhenius", ebenda Bd. 1 (1887), S. 631; A. Horstmann, Naturw. Rundsch. Bd. 7 (1892), S. 465, 481 u. 493; Loth. Meyer, Sitzungsber. d. Berl. Ak. Bd. 48 (1891), S. 993; J. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 9 (1892), S. 477.

Digitized by Google

bei den wässerigen Lösungen hervor, oder mit anderen Worten bei denjenigen Lösungen, welche den elektrischen Strom elektrolytisch leiten. Man sah sich hier zu der Annahme genöthigt, dass in solchen Lösungen ein Theil der Molekeln in einfachere Bestandtheile zerfallen sei. Wir werden später (§ 32) von dieser Annahme der elektrolytischen Dissociation ausfürlicher zu sprechen haben und sie zu manchen Folgerungen benutzen.

20. Gesetz der chemischen Massenwirkung.[1])

Hält man die Vorstellung fest, dass chemisch einheitliche Körper aus kleinsten, räumlich getrennten Körpern, den Molekeln, bestehen, welche ihrerseits wieder aus den Atomen der chemischen Elemente zusammengesetzt sind, so gelangt man zu der Anschauung, welche der kinetischen Gastheorie zugrunde liegt, dass die Molekeln bei einer bestimmten Temperatur in einem bestimmten Bewegungszustande sich befinden müssen. Wenn nun zwischen einer Reihe solcher chemisch einheitlicher Körper eine chemische Reaktion eintreten soll, so muss zuerst eine Lockerung der Atome im Molekelnverbande eintreten und darauf ein Austausch der Atome stattfinden. Diese Lockerung des Atomverbandes in der Molekel und der Austausch der Atome wird dann erfolgen, wenn zwei oder mehrere Molekeln zusammenstossen. Je mehr Molekeln der Stoffe in einem gegebenen Volumen vorhanden sind, um so öfter wird, ceteris paribus, ein Zusammenstoss erfolgen, und darum die Möglichkeit eines Austausches gegeben sein. Sind nur zwei Substanzen vorhanden, welche in Reaktion treten, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der Anzahl

[1]) Guldberg u. Waage, Journ. f. prakt. Chemie Bd. 19 (1879), S. 91; J. H. van't Hoff, Studien üb. chem. Dynamik, Amsterdam 1884 (Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 9, [1885] S. 202; H. Le Chatelier, Rech. exp. et theor. sur l'équilibre chimique, Paris 1888.

Digitized by Google

der Molekeln in der Volumeneinheit. Bezeichnen wir die Geschwindigkeit der Reaktion mit v, die Konzentration der beiden reagirenden Substanzen, d. i. die Anzahl der Molekulargewichte beider Substanzen in der Volumeneinheit, mit c_1 und c_2, wobei wir etwa das Molekulargewicht in Grammen, die Volumeneinheit in Litern ausdrücken können, so wird:

$$v = k \cdot c_1 c_2,$$

worin k eine namentlich von der Temperatur abhängige Konstante bedeutet.

Wenn mehrere Substanzen zugleich mit einander in Reaktion treten, auf welche sich die Bezeichnungen $c_1 c_2 \cdot - c_n$ beziehen, so müssen zu jedem Atomaustausche n Molekeln zusammentreffen, um den neuen Körper zu ergeben. Es wird daher die Reaktionsgeschwindigkeit v werden:

$$v = k \cdot c_1 c_2 \ldots c_n.$$

Es giebt aber auch Reaktionen, welche auch im umgekehrten Sinne verlaufen können, d. h. dass aus den Körpern, welche wir vorher als aus der chemischen Reaktion hervorgegangen angesehen haben, wieder die vorher reagirenden Körper entstehen. So können z. B. Molekeln unter geeigneten Bedingungen in wässeriger Lösung zur elektrolitischen Dissociation gebracht werden, unter anderen Bedingungen können sich die dissociirten Bestandtheile wieder zu komplexen Molekeln vereinigen. Die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion wird analog wie vorher

$$v' = k' \cdot c_1' c_2' \ldots c_m',$$

worin k' eine andere Konstante $c_1' c_2' \ldots c_m'$ die Konzentration der die umgekehrte Reaktion bewirkenden Molekeln ist.

Von besonderem Interesse für uns ist der Fall des chemischen Gleichgewichts. Es brauchen hierbei die Molekeln nicht als starre Gebilde aufgefasst zu werden,

RECEIVED THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

vielmehr kann auch ein Austausch der Atome stattfinden, aber es werden ebensoviel Reaktionen in dem einen Sinne als in dem anderen Sinne stattfinden. Oder mit anderen Worten, es wird

$$v - v' = o$$

sein. Setzen wir in diese Gleichung die Werthe für v und v' ein, so erhalten wir als Bedingung für das chemische Gleichgewicht:

$$k\, c_1\, c_2 \ldots c_n = k'\, c_1{}'\, c_2{}' \ldots c'_m$$

$$\text{oder } K = \frac{k}{k'} = \frac{c_1{}'\, c_2{}' \ldots c'_m}{c_1\, c_2 \ldots c_n}.$$

Es ist K eine von der Temperatur abhängige, aber von den angewendeten Mengenverhältnissen unabhängige Konstante.

Für den Einfluss der Temperatur auf diese Konstante K hat van't Hoff[1]) gleichfalls die Differentialgleichung nebst ihren Integralen abgeleitet, doch würde die Anführung der einschlägigen Rechnung zu weit führen. Für die Praxis elektrolytischer Vorgänge wird man auch meistens mit einfacheren Beziehungen auskommen können.

21. Die Wärmetönung.

Jeder Vorgang chemischer Reaktion ist mit einer Aenderung der potentiellen Energie der Körper verbunden. Unter den gewöhnlichen chemischen Reaktionsverhältnissen tritt diese Aenderung der potentiellen Energie dadurch in Erscheinung, dass Wärme frei oder gebunden wird. Die bekanntesten der chemischen Vereinigungen, wie die Verbrennung der Kohle, die Verbrennung des Schwefels, die Neutralisation des Kalihydrats durch Schwefelsäure, die Lösung der Schwefelsäure und vieler Salze in Wasser, sind von mehr oder weniger grossen Entwickelungen von

---

[1]) J. H. van't Hoff a. a. O. und Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem Bd. 4 (1889), S 96.

Digitized by Google

Wärme begleitet. Es giebt aber auch Fälle, in denen sich eine chemische Reaktion von selbst vollzieht, bei welcher eine Wärmeabsorption stattfindet. Man nennt Reaktionen der ersten Art exothermisch, die der zweiten Art endothermisch.

Die bei einer chemischen Reaktion frei werdende oder gebundene Wärmemenge kann man kalorimetrisch bestimmen. Sind mit der Reaktion zugleich Volumenänderungen verbunden, so kann man die diesen entsprechende Arbeit berechnen, wenn der Druck und die Temperatur gegeben sind, unter welchen sich die Reaktion vollzieht, und zu der kalorimetrisch gemessenen Wärmemenge hinzuaddiren. Unter den gewöhnlichen Reaktionsverhältnissen, d. h. bei Atmosphärendruck und mittlerer Temperatur, spielen jedoch die Volumänderungen nur die Rolle eines Korrektionsgliedes, wie folgende Rechnung im Vergleich mit den Wärmetönungen der nachstehenden Tabelle zeigt.

Es ändert sich das Volumen bei einer chemischen Reaktion von v auf v', wobei v und v' in Litern ausgedrückt sein mögen. Der Atmosphärendruck ist auf einem Quadratdezimeter gleich dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe und einem Quadratdezimeter Querschnitt, also gleich 7,6 Kubikdezimetern. Da das spezifische Gewicht des Quecksilbers 13,6 ist, so folgt als Druck auf den Quadratdezimeter $13{,}6 \cdot 7{,}6 = 103{,}4$ kg (Gewicht). Der Volumenänderung $v - v'$ entspricht also eine Arbeit $(v - v')\ 103{,}4$, ausgedrückt in kg·dzmet oder $(v - v')\ 10{,}34$ kg·met. Da ferner 1 grm-Cal = 0,426 kg·met (§ 6) ist, so folgt als thermisches Aequivalent für die Volumenänderung $v - v^1$:

$$\frac{(v - v')\ 10{,}33}{0{,}426} \text{ grm-Cal.}$$

Nach den Messungen von Regnault hat ein Molekulargewicht eines Gases, z. B. 2 grm Wasserstoff, bei 0 Grad C. ein Volumen von 22,35 Litern. Bei einer chemischen

Digitized by Google

Reaktion, bei welcher ein Molekulargewicht Gas entwickelt wird, würde also das thermische Aequivalent dieser Gasentwickelung sein $\frac{22,35 \cdot 10,33}{0,426} = 542$ grm-Cal.

Bezieht man die Summe der bei einer chemischen Reaktion frei gewordenen Wärmemenge und des thermischen Aequivalents der Volumenänderung, so nennt man diese Summe die Wärmetönung der betreffenden Verbindung, bezw. der betreffenden Reaktion. Man drückt dabei die Entstehungsweise der Verbindung in leicht verständlicher Weise aus, z. B. *Na Cl* aus *Na*, *Cl*, oder die Lösung von *Na Cl* in Wasser: *Na Cl aqu* aus *Na Cl*, *aqu*.

Die thermochemischen Untersuchungen haben nun den fundamentalen Satz ergeben: Sobald sich bestimmte Mengen von Substanzen vereinigen, entsteht eine ganz bestimmte Wärmemenge (positiv oder negativ). Die Wärmetönung ist nur abhängig von dem Anfangs- und Endzustande der Substanzen, nicht aber von dem Wege, auf welchem die Reaktion sich vollzogen hat. Man ist daher auch imstande, die Wärmetönung vieler Reaktionen auf indirektem Wege zu bestimmen, deren direkte Messung schwierig sein würde.

Wäre die Wärme vollständig in äussere Arbeit verwandelbar, so würde man nach dem Satze von der Erhaltung der Energie aus der Wärmetönung der etwa in einem galvanischen Element sich vollziehenden Reaktionen ohne Weiteres die elektrische Arbeit berechnen können, welche das galvanische Element liefern kann, und umgekehrt würde man die elektrische Arbeit direkt berechnen können, welche man einer chemischen Verbindung zuführen muss, um dieselbe zu zerlegen, d. h. die Bestandtheile der chemischen Verbindung wieder in ihren Anfangszustand zurückzuführen. (Vergl. hierüber: Abschnitt 5.)

In der folgenden Tabelle sind die Wärmetönungen für eine Reihe von Reaktionen aufgeführt, welche für

Digitized by Google

elektrolytische Vorgänge der Praxis Bedeutung haben können, nach den Messungen von Thomsen u. A.[1]).

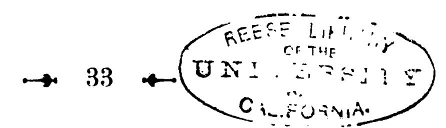
Vorbindung	Entstehung	Wärmetönung	Bemerkung
Ozon $2O_3$	O_2, O_2, O_2	— 65300	v. d. Meulen
	Wasserstoffverbindungen.		
HCl	H, Cl	22010	
HBr	H, Br	8400	
HJ	H, J	— 6040	
H_2O	H_2, O	68360	
H_2S	H_2, S	4740	
H_3N	H_3, N	11890	
$H_2O_2\ aq$	H_2O, O, aq	— 23060	
	Chlorverbindungen.		
JCl	J, Cl	5830	
JCl_3	J, Cl_3	21490	
$HCl\ aq$	H, Cl, aq	39315	
$Cl_2O\ aq$	Cl_2, O, aq	— 8490	
$ClO_3H\ aq$	$ClOH\ aq, O_2$	— 5990	
$KClO_3\ aq$	$ClOK\ aq, O_2$	— 2210	
$ClHO\ aq$	Cl, O, H, aq	30000	
Cl_2O	Cl_2, O	— 17800	
	Brom- und Jodverbindungen.		
$HBr\ aq$	H, Br, aq	28380	
$HJ\ aq$	H, J, aq	13170	

[1]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882—86; André, Compt. rend. Bd. 96 (1883), S. 435; Berthelot, Compt. rend. Bd. 96 (1883), S. 142, S. 146, S. 208, Bd. 109 (1889), S. 209; Berthelot u. Petit, Compt. rend. Bd. 108 (1889), S. 1144; Berthelot u. Moissan, Ann. d. chim. et d. phys. Bd. 23 (1891), S. 570; Berthelot u. Ogier, Compt. rend. Bd. 96 (1883), S. 30, S. 84; Rabe, Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 7 (1883), S. 259; Guntz, Compt. rend. Bd. 97 (1883), S. 1483, S. 1558, Bd. 98 (1884), S. 512; v. d. Meulen, Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 8 (1884), S. 29; Hartog, Compt. rend. Bd. 104 (1887), S. 1793; Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd 2 (1888), S. 21; Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 4 (1889), S. 384, Bd. 5 (1890), S. 259; Pigeon, Compt. rend. Bd. 110 (1890), S. 77; W. Richards, Proc. of the chem. sect. of the Frankin Inst. Juni 1891.

Digitized by Google

Verbindung	Entstehung	Wärmetönung	Bemerkung
	Schwefelverbindungen.		
H_2S	H_2, S	4740	
$H_2S\,aq$	H_2, S, aq	9300	
$SO_2\,aq$	S, O_2, aq	78780	
H_2SO_4	SO_2, O, H_2O	53480	
H_2SO_7	SO_3, H_2O	21320	
$SO_3\,aq$	SO_2, O, aq	71330	
$SO_3\,aq$	$SO_2\,aq, O$	63630	
$SO_3\,aq$	SO_3, aq	39170	
SO_2	S, O_2	71100	
SO_3	$S. O_3$	103100	Thomsen.
	Stickstoffverbindungen.		
NH_3	N, H_3	11890	
$NH_3\,aq$	N, H_3, aq	20320	
$N_2O_3\,aq$	N_2O_2, O, aq	36330	
$N_2O_5\,aq$	$N_2O_2, O_3\,aq$	72970	
$N_2O_5\,aq$	N_2O_4, O, aq	33830	
$2\,HNO_3$	N_2O_4, O, H_2O	18770	
$HNO_3\,aq$	$N_4O_2H\,aq, O$	18320	
$N_4O_3\,aq$	N_4, O_3, aq	— 77300	
$4\,HNO_3$	$N_4O_3\,aq, O_7, 2\,H_2O$	134400	
	Phosphorverbindungen.		
$H_3PO_4\,aq$	H_3PO_4, aq	2690	krystall.
$H_3PO_4\,aq$	H_3PO_4, aq	5210	geschm.
	Kohlenstoffverbindungen.		
CO	C, O	29000	
CO_2	C, O_2	96960	Thomsen
„	„	97650	Amorph. C. } Berthelot u. Petit.
„	„	94810	Graphit } Berthelot u. Petit.
„	„	94340	Diamant } Berthelot u. Petit.
CO_2	CO, O	73840	
CS_2	C, S_2	— 26000	
	Chlormetalle.		
K_2Cl_2	K_2, Cl_2	211220	
$K_2Cl_2\,aq$	K_2, Cl_2, aq	202340	
$NaCl_2$	Na_2, Cl_2	195380	
$NaCl_2\,aq$	$Na_2. Cl_2, aq$	193020	

Digitized by Google


REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Vorbindung	Entstehung	Wärme-tönung	Bemerkung
$Mg\,Cl_2$	Mg, Cl_2	151010	
$Mg\,Cl_2\,aq$	Mg, Cl_2, aq	186930	
$Ba\,Cl_2$	Ba, Cl_2	194740	
$Ba\,Cl_2\,aq$	Ba, Cl_2, aq	196810	
$Sr\,Cl_2$	Sr, Cl_2	184550	
$Sr\,Cl_2\,aq$	$Sr, Cl_2\,aq$	195690	
$Ca\,Cl_2$	Ca, Cl_2	169820	
$Ca\,Cl_2\,aq$	Ca, Cl_2, aq	187230	
$Mn\,Cl_2$	Mn, Cl_2	111990	
$Mn\,Cl_2\,aq$	Mn, Cl_2, aq	128000	
$Zn\,Cl_2$	Zn, Cl_2	97210	
$Zn\,Cl_2\,aq$	Zn, Cl_2, aq	112840	
$Cd\,Cl_2$	Cd, Cl_2	93240	
$Cd\,Cl_2\,aq$	Cd, Cl_2, aq	96250	
$Fe\,Cl_2$	Fe, Cl_2	82050	
$Fe\,Cl_2\,aq$	Fe, Cl_2, aq	99950	
$Fe_2\,Cl_6\,aq$	Fe_2, Cl_6, aq	225300	
$Fe_2\,Cl_6$	Fe_2, Cl_6	192080	
$Al_2\,Cl_6$	Al_2, Cl_6	322000	
$Co\,Cl_2$	Co, Cl_2	76480	
$Co\,Cl_2\,aq$	Co, Cl_2, cq	94820	
$Ni\,Cl_2$	Ni, Cl_2	74530	
$Ni\,Cl_2\,aq$	Ni, Cl_2, aq	97300	
$Cu_2\,Cl_2$	Cu_2, Cl_2	65750	
$Cu\,Cl_2$	Cu, Cl_2	51630	
$Cu\,Cl_2\,aq$	Cu, Cl_2, aq	67200	
$Pb\,Cl_2$	Pb, Cl_2	82770	
$Pb\,Cl_2\,aq$	Pb, Cl, aq	75970	
$Hg_2\,Cl_2$	Hg_2, Cl_2	82550	
$Hg\,Cl_2$	Hg, Cl_2	63160	
$Hg\,Cl_2\,aq$	Hg, Cl_2, aq	59860	
$(Hg\,Cl_2)\,2\,K\,Cl\,H_2\,O$	$Hg, Cl_2, 2\,K\,Cl, H_2\,O$	69290	
$(Hg\,Cl_2)\,2\,K\,Cl\,H_2\,O\,aq$	$Hg, Cl_2, 2\,K\,Cl, aq$	52900	
$Ag_2\,Cl_2$	Ag_2, Cl_2	58760	
$Au_2\,Cl_2$	Au_2, Cl_2	11620	
$Au\,Cl_3$	Au, Cl_3	22820	
$Au\,Cl_3\,aq$	Au, Cl_3, aq	27270	
$Sn\,Cl_2$	Sn, Cl_2	80790	

Digitized by Google

Verbindung	Entstehung	Wärmetönung	Bemerkung
$Sn\,Cl_2\,aq$	Sn, Cl_2, aq	81140	
$Sb\,Cl_3$	Sb, Cl_3	47400	
$Sn\,Cl_4$	Sn, Cl_4	127250	
$Sn\,Cl_4\,aq$	$Sn, Cl_4\,aq$	157170	
$(Sn\,Cl_4)\,2\,K\,Cl$	$Sn, Cl_4, 2\,K\,Cl$	151400	
$(Sn\,Cl_4)\,2\,K\,Cl\,aq$	$Sn, Cl_4, 2\,K\,Cl, aq$	148020	
$Pt\,Cl_4$	Pt, Cl_4	19580	
	Brommetalle.		
$K_2\,Br_2$	K_2, Br_2	190620	
$K_2\,Br_2\,aq$	K_2, Br_2, aq	180460	
$Na_2\,Br_2$	Na_2, Br_2	171540	
$Na_2\,Br_2\,aq$	Na_2, Br_2, aq	171160	
$Hg\,Br$	Hg, Br	24500	
$Hg\,Br_2$	Hg, Br_2	40500	
$Al_2\,Br_6$	Al_2, Br_6	239400	
$Cu_2\,Br_2$	Cu_2, Br_2	50000	
$Cu\,Br_2$	Cu, Br_2	32600	
$Cu\,Br_2\,aq$	Cu, Br_2, aq	40800	
$Zn\,Br_2$	Zn, Br_2	76000	
	Jodmetalle.		
$K_2\,J_2$	K_2, J_2	160260	
$K_2\,J_2\,aq$	K_2, J_2, aq	150040	
$Na_2\,J_2$	Na_2, J_2	138160	
$Na_2\,J_2\,aq$	Na_2, J_2, aq	140600	
$Cu_2\,J_2$	Cu_2, J_2	32520	
$Pb\,J_2$	Pb, J_2	39800	
$Ag_2\,J_2$	Ag_2, J_2	27600	
$Au_2\,J_2$	Au_2, J_2	— 11040	
$Zn\,J_2$	Zn, J_2	49200	
$Al_2\,J_6$	Al_2, J_6	140800	
$Pt\,J_4$	Pt, J_4	17400	
	Cyanmetalle.		
$K_2\,Cy_2$	K_2, Cy_2	130700	
$K_2\,Cy_2\,aq$	K_2, Cy_2, aq	124680	
$Zn\,Cy_2$	Zn, Cy_2	53400	
$Ag_2\,Cy_2$	Ag_2, Cy_2	2790	
$(Ag_2\,Cy_2)\,2\,K\,Cy\,aq$	$Ag_2, Cy_2, 2\,KCy\,aq$	15780	

Digitized by Google

Verbindung	Entstehung	Wärme-tönung	Bemerkung
	Oxyde und Hydroxyde.		
$K_2 O aq$	K_2, O, aq	164560	
$Na_2 O aq$	Na_2, O, aq	155260	
$Li_2 O aq$	Li_2, O, aq	166520	
$Ba O aq$	Ba, O, aq	158760	
$Sr O aq$	Sr, O, aq	157780	
$Ca O aq$	Ca, O, aq	149260	
$Na_2 O$	Na_2, O	99760	
$Hg_2 O$	Hg_2, O	42200	
$Cu_2 O$	Cu_2, O	40810	
$Ag_2 O$	Ag_2, O	5900	
$Ba O$	Ba, O	124240	
$Sr O$	Sr, O	128440	
$Ca O$	Ca, O	130930	
$Pb O$	Pb, O	50300	
$Pb O_2$	$Pb O, O$	12140	
$Cu O$	Cu, O	37160	
$Cu_2 O$	Cu_2, O	40800	
$Hg O$	Hg, O	30670	
$As_2 O_5$	As_2, O_5	219400	
$2 H_3 As O_4 aq$	$As_2 O_5, aq$	6000	
$Fe_3 O_4$	Fe_3, O_4	264700	
$Fe H_2 O_2$	$Fe, O, H_2 O$	68300	
$Al (OH)_3$	Al, O_3, H_3	297000	
$Zn (OH)_2$	$Zn, O, H_2 O$	82700	
$Ni (OH)_2$	$Ni, O, H_2 O$	60800	
$Co (OH)_2$	$Co, O, H_2 O$	63400	
$Mg (OH)_2$	$Mg, O, H_2 O$	149000	
$Mg (OH)_2$	$Mg, O, H_2 O$	5000	
	Schwefelmetalle.		
$Mn S, YH_2 O$	$Mn, S, YH_2 O$	46400	
$Zn S, YH_2 O$	$Zn, S, YH_2 O$	41580	
$Cd S, YH_2 O$	$Cd, S, YH_2 O$	34360	
$Fe S, YH_2 O$	$Fe, S, YH_2 O$	23780	
$Co S, YH_2 O$	$Co, S, YH_2 O$	21740	
$Ni S, YH_2 O$	$Ni, S, YH_2 O$	19400	
$Pb S$	Pb, S	20430	
$Cu_2 S$	Cu_2, S	20270	

Digitized by Google

Verbindung	Entstehung	Wärmetönung	Bemerkung
$Cu S$	Cu, S	—	
$Hg S$	Hg, S	16890	
$Ag_2 S$	$Ag_2 S$	5340	
$Al_2 S_3$	Al_2, S_3	122400	
$Mg S$	Mg, S	77600	
$Sr S$	Sr, S	97400	
	Nitrate.		
$2 Ag NO_3$	$Ag_2, O_2, N_2 O_4$	61490	
$Pb(NO_3)_2$	$Pb, O_2, N_2 O_4$	109470	
$Cu(NO_3)_2, 6 H_2 O$	$Cu, O_2, N_2 O_4, 6 H_2 O$	96950	
$2 K NO_3 aq$	$K_2, O, N_2 O_5 aq$	192100	
$2 Na NO_3 aq$	$Na_2, O, N_2 O_5 aq$	182620	
$2 Li NO_3 aq$	$Li_2, O, N_2 O_5 aq$	194010	
$Ba(NO_3)_2 aq$	$Ba, O, N_2 O_5 aq$	187020	
$Sr(NO_3)_2 aq$	$Sr, O, N_2 O_5 aq$	185410	
$Ca(NO_3)_2 aq$	$Ca, O, N_2 O_5 aq$	177160	
$Mg(NO_3)_2 aq$	$Mg, O, N_2 O_5 aq$	176480	
$Zn(NO_3)_2 aq$	$Zn, O, N_2 O_5 aq$	102510	
$Fe(NO_3)_2 aq$	$Fe, O, N_2 O_5 aq$	89670	
$Cd(NO_3)_2 aq$	$Cd, O, N_2 O_5 aq$	86000	
$Co(NO_3)_2 aq$	$Co, O, N_2 O_5 aq$	84540	
$Ni(NO_3)_2 aq$	$Ni, O, N_2 O_5 aq$	83420	
$Pb(NO_3)_2 aq$	$Pb, O, N_2 O_5 aq$	68070	
$Cu(NO_3)_2 aq$	$Cu, O, N_2 O_5 aq$	52410	
$Hg_2(NO_3)_2 aq$	$Hg_2, O, N_2 O_5 aq$	47990	
$Hg(NO_3)_2 aq$	$Hg, O, N_2 O_5 aq$	37070	
$2 Ag NO_3 aq$	$Ag_2, O, N_2 O_5 aq$	16780	
	Schwefligsaure Salze.		
$K_2 SO_3$	$K_2 O, SO_2$	106200	
$Mg SO_3$	$Mg, S, 3 O$	222920	
	Sulfate.		
$Co SO_4 aq$	$Co, O, SO_3 aq$	88070	
$Ni SO_4 aq$	$Ni, O, SO_3 aq$	86950	
$Pb SO_4 aq$	$Pb, O, SO_3 aq$	73800	
$Pb SO_4 aq$	$Pb O, H_2 SO_4 aq$	23400	
$Pb SO_4$	Pb, S, O_4	216200	
$Cu SO_4 aq$	$Cu, S, 4 O, aq$	198400	
$Cu SO_4 aq$	$Cu, O, SO_3 aq$	55960	

Digitized by Google

Verbindung	Entstehung	Wärme-tönung	Bemerkung
$Ag_2 SO_4\ aq$	$Ag_2, O, SO_3\ aq$	20390	
$Al_2(SO_4)_3 aq$	$Al^2/_3, O, SO_3\ aq$	150630	
$Fe_2(SO_4)_3\ aq$	$Fe^2/_3, O, SO_3\ aq$	74990	
$Fe SO_4$	$Fe H_2 O_2, H_2 SO_4\ aq$	24920	
$FeSO_4\ aq$	Fe, S, O_4, aq	240100	
$Fe_2(SO_4)_3\ aq$	$Fe_2(OH)_6, 3 H_2 SO_4\ aq$	33900	
$Zn SO_4$	$Zn O, SO_3\ aq$	106090	
$Zn SO_4$	Zn, S, O_4	230000	
$Ni SO_4, 7 H_2 O$	$Ni, S, O_4, 7 H_2 O$	233600	
$Mg SO_4$	Mg, S, O_4	302300	
$Cd SO_2\ aq$	$Cd, O, SO_3\ aq$	89880	
	Carbonate.		
$Pb CO_3$	Pb, O, CO_2	72880	
	Fluoride.		
$H Fl$	H, Fl	38600	
$H Fl\ aq$	H, Fl, aq	50400	
$Li Fl\ aq$	Li, Fl, aq	116880	
$K Fl$	K, Fl	110000	
$K Fl\ aq$	K, Fl, aq	113600	
$Na Fl$	Na, Fl	109720	
$Na Fl\ aq$	Na, Fl, aq	109120	
$(NH_4) Fl$	$(NH_4), Fl$	101250	
$(NH_4) Fl\ aq$	$(NH_4), Fl\ aq$	99750	
$Ba Fl_2$	Ba, Fl_2	224000	
$Ba Fl_2\ aq$	Ba, Fl_2, aq	221500	
$Sr Fl_2$	Sr, Fl_2	224020	
$Ca Fl_2$	Ca, Fl_2	216900	
$Mg Fl_2$	Mg, Fl_2	209500	
$Mn Fl_2\ aq$	Mn, Fl_2, aq	153310	
$Zn Fl_2\ aq$	Zn, Fl_2, aq	138220	
$Cd Fl_2\ aq$	Cd, Fl_2, aq	121720	
$Fe Fl_2\ aq$	Fe, Fl_2, aq	125220	
$Co Fl_2\ aq$	Co, Fl_2, aq	120340	
$Ni Fl_2\ aq$	Ni, Fl_2, aq	118980	
$Cu Fl_2\ aq$	Cu, Fl_2, aq	88160	
$Pb Fl_2$	Pb, Fl_2	102500	
$Ag Fl$	Ag, Fl	22070	
$Ag Fl\ aq$	Ag, Fl, aq	25470	

Digitized by Google

Verbindung	Entstehung	Wärme-tönung	Bemerkung
$Fe_2 Cl_6\, aq$	Fe_2, Fl_6, aq	329880	
$Al_2 Cl_6\, aq$	Al_2, Fl_6, aq	550440	
	Doppelsalze.		
$(Pb Cl_2) PbO\, aq$	$Pb Cl_2\, aq, Pb O$	20200	
$(Pb Cl_2)_2 K_2 O\, aq$	$(Pb Cl_2)_2\, aq, K_2 O\, aq$	26200	
$(Mg SO_4) K_2 SO_4$	$(Mg SO_4), K_2 SO_4$	3300	
$(Zn SO_4) K_2 SO_4$	$(Zn SO_4), K_2, SO_4$	4140	
$(Cu SO_4) K_2 SO_4$	$(Cu SO_4), K_2 SO_4$	20	
$(Mn SO_4) K_2 SO_4$	$(Mn SO_4), K_2 SO_4$	990	
$(Mg SO_4) K_2 SO_4 6 H_2O$	$Mg SO_4, K_2 SO_4, 6 H_2 O$	23920	
$(Zn SO_4) K_2 SO_4 6 H_2O$	$Zn SO_4, K_2 SO_4, 6 H_2 O$	23950	
$(Cu SO_4) K_2 SO_4 6 H_2O$	$Cu SO_4, K_2 SO_4, 6 H_2 O$	22990	
$(Mn SO_4) K_2 SO_4 4 H_2O$	$Mn SO_4, K_2 SO_4, 4 H_2 O$	13810	
$(Hg Cl_2) 2 K Cl, H_2 O$	$Hg Cl_2, 2 K Cl, H_2 O$	6130	
$(Hg Br_2) 2 K Br$	$Hg Br_2, 2 K Br$	1230	
$(Hg J_2) 2 K Br$	$Hg J_2, 2 K Br$	3040	
$(Sn Cl_4) 2 K Cl$	$Sn Cl_4, 2 K Cl$	24160	
$(Sn Cl_2) 2 K Cl, H_2 O$	$Sn Cl_2, 2 K Cl, H_2 O$	4890	

22. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Jede Reaktion zwischen irgend welchen Stoffen bedarf zu ihrer Vollendung einer gewissen Zeit, auch die als Explosionen bezeichneten Reaktionen. Die Reaktion wird im Allgemeinen nicht gleichmässig verlaufen, sie wird vielmehr zunächst abhängen von der Temperatur und dem Druck, welcher in jedem Augenblick vorhanden ist, dann aber auch von der Konzentration der in Reaktion tretenden Substanzen und dem Zustande, in welchem sich letztere befinden.

Nach dem Massen-Wirkungsgesetz (§ 20) sollen die Reaktionsgeschwindigkeiten den Konzentrationen der gegen einander in Reaktion tretenden Substanzen proportional sein. Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur und des Druckes kann auf die an derselben Stelle gemachte Anmerkung verwiesen werden. Wir können uns hier auf

Digitized by Google

Betrachtung von Vorgängen bei gleich bleibender Temperatur beschränken. Nicht zu übersehen ist aber für uns der Umstand, in welchem Zustande sich die reagirenden Substanzen befinden.

Offenbar macht es einen bedeutenden Unterschied aus, ob auf ein festes massives Metall, z. B. *Cu*, Chlorgas einwirkt, d. h. Chlor, welches zu Molekeln Cl_2 gebunden ist, oder ob die Atome *Cl* direkt einwirken können. Im ersteren Falle muss nämlich zuerst eine Spaltung der Molekeln in die Atome eintreten, ehe die Vereinigung verschiedenartiger Atome zu neuen Molekeln stattfinden kann, im zweiten Falle kann die Bildung der neuen Molekeln ohne Weiteres vor sich gehen.

Selbst in dem Falle, in dem wir annehmen müssen (§ 19), dass ein Theil der Molekeln in ihre Bestandtheile zerfallen ist, z. B. *HCl* in *H* und *Cl* in wässriger Lösung, können wir nicht ohne Weiteres von einer Reaktionsgeschwindigkeit der freien Atome *Cl* gegen ein Metall sprechen, da hier immer der Reaktionsmöglichkeit: *Cl* = Atom gegen festes Metall die Reaktionsmöglichkeit: Chlormetall gegen *H*-Atom gegenübersteht.

Bei den elektrolytischen Zersetzungen haben wir drei verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten von unter Umständen gleichartigen Stoffen, je nach dem Zustande, in welchem diese sich befinden, zu unterscheiden: 1. die Reaktionsgeschwindigkeit zweier Körper in ihrem gewöhnlichen molekularen Zustande, z. B. die von Chlormolekeln auf Metallmolekeln, wenn letztere kompakte Massen bilden; 2. die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn einer der reagirenden Körper sich nicht mehr im Molekularverbande befindet, z. B. wenn elektrolytisch abgeschiedene *Cl*-Atome auf Metall oder Metallverbindungen einwirken; 3. die Reaktionsgeschwindigkeiten zweier oder mehrerer aus dem Molekularverbande elektrolytisch gerissener Komponenten chemischer Körper auf einander. Es wird später von

Digitized by Google

diesen drei Reaktionsgeschwindigkeiten in ihrem Einfluss auf elektrolytische Vorgänge ausführlicher zu sprechen sein.

In der mathematischen Behandlung können wir alle drei Arten von Reaktionsvorgängen einheitlich fassen. Wir wollen dabei berücksichtigen, dass bei elektrolytischen Zerlegungen die Reaktionsvorgänge sich an den Elektrodenflächen abspielen.

Bezeichnen wir mit dl die kleine Strecke, um welche an dem Flächenelement dq die eine der reagirenden Substanzen, z. B. das elektrolytisch abgeschiedene Cl, nach der anderen Substanz hin, z. B. nach festem Cu hin, in der Zeit dt reagirend fortschreitet, in dem gegebenen Beispiel also die Cu-Atome aus dem festen Molekularverbande heraus löst und in eine Chlorkupfer-Verbindung überführt, so nennen wir die lineare Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges $\frac{dl}{dt}$.

Ist ferner s das specifische Gewicht der einen reagirenden Substanz, z. B. des Metalls, so geht von dieser Substanz an dem Flächenelement dq in dem Zeitelement dt in Reaktion:

$$s \cdot dq \cdot \frac{dl}{dt} \cdot dt.$$

Wenn nun bei der Reaktion der Substanz, auf welche sich die lineare Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dl}{dt}$ bezieht, n Atome in eine chemische Verbindung eingehen und m das Atomgewicht der betreffenden Substanz ist, so ist die in das Molekulargewicht der neu gebildeten Substanz eingehende Menge der einen reagirenden Substanz dM an der Fläche dq:

$$dM = \frac{s \cdot dq}{n \cdot m} \frac{dl}{dt} dt.$$

Entsteht etwa in dem vorgenannten Beispiel die Verbindung $Cu_2 Cl_2$, und beziehen wir $\frac{dl}{dt}$ auf Cu, so ist

Digitized by Google

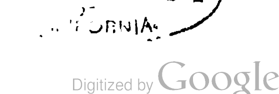
$n = 2$, $m = 63{,}18$, $s = 8{,}8$ bis $8{,}95$. Entsteht dagegen die Verbindung $Cu\,Cl_2$, so ist $n = 1$.

Aus der Formel für die chemische Zusammensetzung der neu entstandenen Substanz kann man auch die diesem dM entsprechende Menge der anderen reagirenden Substanz, bezw. Substanzen berechnen, oder mit anderen Worten, man ist im stande, dies Molekulargewicht anzugeben für die neue Substanz an einer kleinen Fläche dq, sobald die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dl}{dt}$ bekannt ist.

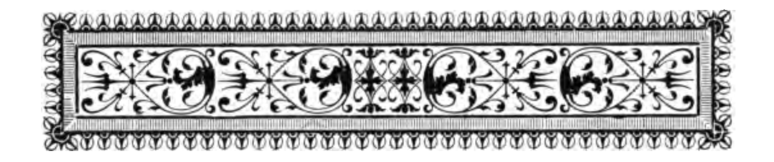
Thatsächlich vollziehen sich die Reaktionen nicht an unendlich kleinen Flächen, sondern an Flächen von endlicher Grösse. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann sich von Punkt zu Punkt der Fläche ändern, namentlich weil die Konzentration der einen oder der anderen Substanz sich ändern kann. Wenn auch bei einer elektrolytischen Zersetzung die eine Elektrode, an welcher wir die Reaktion betrachten, vollkommen gleichmässig zusammengesetzt ist, so können doch die durch die elektrolytische Zersetzung gebildeten Substanzen wegen des verschiedenen Ganges der Stromlinien in ungleicher Dichte an der Elektrode auftreten. Was man thatsächlich als Produkt erhält in der Zeit dt an der ganzen Fläche q ist die Summe der Reaktionsprodukte an den einzelnen Flächentheilchen dq; und in der endlichen Zeit, etwa von t_0 bis t_1 erhält man wiederum die Summe der Reaktionsprodukte der kleinen Zeittheilchen dt. Die in Reaktion getretene Menge der betrachteten Substanz wird also eine Doppelsumme:

$$M = \int_{t_0}^{t_1} \int_{q} \frac{s\,dq}{n \cdot m} \frac{dl}{dt} dt,$$

ausgedrückt in Atomgewichtszahlen. Die obige Formel drückt aus, dass die eine Summe nach q zu nehmen ist, die andere nach der Zeit von t_0 bis t_1.



Digitized by Google



4. Abschnitt.

Die elektrolytische Leitung.

23. Arten von Leitern.

Die Körper können den elektrischen Strom in verschiedener Weise leiten. Verbindet man die Pole einer Stromquelle, einer galvanischen Batterie oder einer elektrischen Maschine durch Metalldrähte mit den Endflächen eines Körpers, so kann in dem Körper und somit in dem ganzen Schliessungskreise unter Umständen gar kein merklicher Strom entstehen. Man nennt dann den Körper einen Nichtleiter oder Isolator. Ein Körper, welcher bei gewissen physikalischen Bedingungen als Isolator bezeichnet werden muss, kann aber unter anderen Bedingungen, namentlich bei veränderter Temperatur sehr wohl ein Leiter sein. Eine andere Klasse von Körpern leitet den elektrischen Strom, ohne dass die Zusammensetzung der Körper eine Aenderung erfährt. Man nennt diese Körper Leiter erster Klasse oder metallische Leiter, da zu ihnen in erster Linie die Metalle gehören. Sofern diese Körper in Ruhe sich befinden und in ihrer Nähe sich nicht Magnete oder andere von Strom durchflossene Leiter bewegen oder endlich in benachbarten Leitern Aenderungen des elektrischen Zustandes vorgenommen werden, leistet ein konstanter elektrischer Strom von der Stärke i keine andere Arbeit, als Wärmearbeit. Bezeichnet

Digitized by Google

w den elektrischen Widerstand, *t* die Zeit, so ist die in Wärme verwandelte elektrische Energie (§ 14):

$$i^2 w t.$$

Für den Elektrochemiker haben die Leiter erster Klasse ein doppeltes Interesse, da sie einerseits als Stromzuleitungen von der Stromquelle zu den elektrolytischen Apparaten dienen, andererseits in mehr oder minder erheblichem Maasse an den Reaktionsvorgängen bei elektrolytischen Prozessen theilnehmen können. Wir wollen auf die metallischen Leiter später nur hinsichtlich ihrer Theilnahme an den Reaktionen Rücksicht nehmen. Die Leitung der Metalle gehört in Handbücher der Elektrotechnik hinein.

Von ganz besonderem Interesse für den Elektrochemiker sind die Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyte. Sie leiten den elektrischen Strom, indem sie chemisch verändert werden. Wird z. B. eine Stromquelle von genügender elektromotorischer Kraft mit Kohlenplatten verbunden, welche in eine wässrige Lösung von $Cu\,SO_4$ getaucht sind, so scheidet sich an der einen Seite metallisches Kupfer ab, an der anderen Kohlenplatte bildet sich Schwefelsäure und zugleich entweicht dort Sauerstoffgas. Alle drei Körper: Cu, $H_2\,SO_4$ und O sind in der $Cu\,SO_4$-Lösung als solche nicht vorhanden gewesen, sie sind erst durch Zersetzung von $Cu\,SO_4$ entstanden. Die Lösung entfärbt sich immer mehr, bis schliesslich alles $Cu\,SO_4$ zersetzt ist.

Die Eigenschaft eines Körpers, aus mehreren elementaren Bestandtheilen zusammengesetzt zu sein, also auch eventuell wieder in seine Bestandtheile zerlegt werden zu können, bedingt keineswegs, dass der Körper auch ein Elektrolyt ist. Zu den Elektrolyten gehören die Verbindungen, welche die Elemente: Fluor, Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff oder Schwefel enthalten. Deswegen sind noch nicht alle Körper, welche eins oder mehrere der vorgenannten Elemente enthalten, auch Elektrolyte.

Digitized by Google

Besser leiten den Strom, abgesehen von dem Einfluss der chemischen Konstitution, die Körper, je beweglicher ihre einzelnen Theile sind. Darum leiten Körper bisweilen bei höheren Temperaturen elektrolytisch, nachdem sie geschmolzen sind, welche bei gewöhnlicher Temperatur als Isolatoren angesehen werden, z. B. Glas. Aber auch die Beweglichkeit, wie z. B. bei Lösungen, ist nicht ohne Weiteres eine Gewähr dafür, dass ein zusammengesetzter Körper elektrolytisch leiten wird. Von wesentlichem Einfluss ist hierbei das Lösungsmittel. Im Allgemeinen leiten die wie vorgenannt zusammengesetzten Körper in wässriger Lösung elektrolytisch ziemlich gut, vor Allem die Säuren, Basen und Salze.

Andrerseits hat Warburg[1]) nachgewiesen, dass auch festes Glas elektrolytisch leiten kann; ebenso O. Lehmann[2]) für festes Jodsilber, S. P. Thompson[3]) für Schwefelkupfer. Es gelang letzterem bei Schwefelkupfer zwischen Platinelektroden eine galvanische Polarisation zu bestimmen.

24. Leitung und Zersetzung.

Wir haben die Elektrolyte dadurch definirt, dass sie den elektrischen Strom leiten, indem sie chemisch verändert, bezw. in gewisse Bestandtheile zerlegt werden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei der elektrolytischen Zerlegung der eine Bestandtheil einer chemischen Verbindung immer an der einen Seite des elektrischen Stromes auftritt, der andere Bestandtheil an der anderen Zuführungsstelle (Elektrode) des Stromes. Derjenige Bestandtheil, welcher an der positiven Elektrode auftritt, welche auch Anode genannt wird, weil diese Elektrode sich häufig mit dem dort abscheidenden Bestandtheil der

---

1) Wied. Ann., Bd. 21 (1884), S. 622.

2) Wied. Ann., Bd. 24 (1885), S. 18.

3) Nature, Bd. 32 (1885), S. 366; vergl. auch R. J. Gülcher, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleisses 1891, S. 106.

Digitized by Google

zersetzten Verbindung wieder vereinigt und auflöst, auftritt, heisst der elektronegative Bestandtheil der zersetzten Verbindung. Nach dem Vorgange von Grotthus[1]) stellt man sich die Bestandtheile der chemischen Verbindung geladen vor mit positiver, bezw. negativer Elektrizität. Der positiv geladene würde dann von der durch die Elektrizitätsquelle negativ geladenen Elektrode angezogen werden, und umgekehrt. Wir kommen auf diese Vorstellung später noch zurück bei Betrachtung der elektrolytischen Dissociation (§ 28).

Den an der negativen Elektrode auftretenden Bestandtheil nennt man den elektropositiven Bestandtheil. Die negative Elektrode heisst auch die Kathode der Zersetzungszelle, weil die ersten Anwendungen der elektrochemischen Zersetzung auf die Niederschlagung von Metallen ausgingen und die Metalle vorzugsweise an der negativen Elektrode sich abscheiden.

Betrachtet man, wie wir, die Zerlegung der chemischen Verbindung, so nennt man die zu trennenden Bestandtheile der letzteren die Jonen (eigentlich: Jonten, d. h. Auseinandergehende), und spricht dem entsprechend von einem Kation und einem Anion des Elektrolyten.

Man hat die chemischen Elemente nach ihrem Auftreten bei der elektrolytischen Zerlegung in elektropositive und in elektronegative eingetheilt. Zu der ersten Klasse gehören vorzugsweise die Metalloïde, zu der zweiten die Metalle. Diese Unterscheidung ist aber nur graduell. Ein und dasselbe chemische Element kann in gewissen Verbindungen als elektronegativer Bestandtheil vorhanden sein, in anderen als elektropositiver. Ein Beispiel hierfür sind diejenigen Substanzen, welche in niedrigeren Oxydationsstufen Basen, in höheren Oxydationsstufen dagegen Säuren bilden.

---

[1]) Physikal. chem. Forschungen 1820, S. 115.

Digitized by Google

Bei den einfachsten chemischen Verbindungen, den binären, repräsentirt durch $NaCl$, geht auch die Zerlegung so vor sich, dass an der einen Elektrode das Kation frei wird, Na als chemisches Element, an der Anode das Anion Cl als Element. Bei zusammengesetzteren Substanzen, z. B. $CuSO_4$, hingegen wird an der einen Elektrode Cu abgeschieden als Element (nicht immer; vergl. später), an der anderen Elektrode dagegen SO_4, als ein Atomkomplex. Dieses Atomkomplex SO_4 ist für sich nicht beständig, sondern zerfällt in SO_3 und O. Als elektronegativen Bestandtheil von $CuSO_4$ haben wir also nicht die einzelnen Elemente S und O anzusehen, sondern den Atomkomplex SO_4.

Gelegentlich kann es auch vorkommen, dass bei der elektrolytischen Zerlegung einer Verbindung ein chemisches Element, besonders dann, wenn es in anderen Verbindungsreihen als elektronegativ auftritt, an der Kathode abgeschieden wird, trotzdem das betreffende Element nach seiner ganzen Stellung in der Verbindung als zu dem elektropositiven Bestandtheil der Verbindung gehörig angesehen werden muss. Dass die Abscheidung dennoch an der Kathode erfolgt, ist dem Spiel sekundärer Vorgänge zuzuschreiben Es wird hiervon später noch zu sprechen sein.

25. Faraday's Gesetz.[1])

Ausser in der polaren Zersetzung zeigt sich eine zweite Gesetzmässigkeit bei der elektrolytischen Zerlegung chemischer Verbindungen hinsichtlich der Menge der zerlegten Substanz. Die Menge der zerlegten Substanz und die Mengen der an den Elektroden durch den Strom abgeschiedenen Bestandtheile sind proportional der angewendeten Stromstärke und proportional der Zeit der

[1]) Experimental Researchs (1833), Ser. 3, § 377, 7, S. 783.

Digitized by Google

Elektrolyse. Bezeichnet P die Gewichtsmenge einer Substanz, welche in der Zeit t durch die konstante Stromstärke i zerlegt wird, P' und P'' die Mengen des positiven und negativen Jons, so ist:

$$P = c \cdot i \cdot t$$
$$P' = c' \cdot i \cdot t$$
$$P'' = c'' \cdot i \cdot t$$

worin c, c' und c'' Konstanten sind, und es ist

$$P = P' + P''.$$

Ist die Stromstärke i nicht konstant, sondern mit der Zeit t veränderlich, so ist die abgeschiedene und zersetzte Menge gleich der Summe der in den einzelnen Zeitelementen dt abgeschiedenen Mengen:

$$P = c \int_{t_0}^{t_1} i \cdot dt,$$

$$P' = c' \int_{t_0}^{t_1} i \cdot dt,$$

$$P'' = c'' \int_{t_0}^{t_1} i \cdot dt.$$

Die Gewichtsmengen verschiedener chemischer Verbindungen, welche durch die gleiche Elektrizitätsmenge zerlegt werden, und ebenso die Gewichtsmengen, welche aus ihnen ausgeschieden werden, stehen gleichfalls in einem sehr einfachen Verhältniss zu einander: Durch dieselbe Elektrizitätsmenge werden äquivalente Mengen der Elektrolyte zerlegt und die Mengen der ausgeschiedenen Bestandtheile sind gleichfalls äquivalente Mengen. Dieses Gesetz ist mehrfach geprüft und bestätigt worden, u. A. von Daniell[1]) für die Aequivalenz zwischen Säuren und Alkali.

---

[1]) Philos. Trans., 1839, 1, S. 97.

Digitized by Google

In der Praxis erhält man freilich nicht immer die aus dem Faraday'schen Gesetz berechneten Gewichtsmengen an den Elektroden, da sekundäre Reaktionen die primäre Ausscheidung durch den Strom beeinträchtigen können. Es wird hiervon weiter unten (§ 41, 42) zu sprechen sein.

F. Kohlrausch nennt den Quotienten: Molekel dividirt durch die Anzahl der gelösten Affinitäten (oder Valenzen) die elektrochemische Molekel. Nach ihm lautet dann das Faraday'sche Gesetz: Jede elektrochemische Molekel bedarf zu ihrer Zerlegung der gleichen Elektrizitätsmenge.

Kennt man daher die Gewichtsmenge, welche von einem bestimmten Stoff aus einer bekannten Verbindung abgeschieden wird, oder die Gewichtsmenge, welche von der bekannten Verbindung zerlegt wird, durch die Elektrizitätsmenge Eins, so kann man die betreffenden Gewichtsmengen für beliebige andere Verbindungen berechnen. Es ist aber hervorzuheben, dass diese Gewichtsmengen für gewisse Substanzen, wie aus Obigem hervorgeht, z. B. für ein bestimmtes Metall nicht konstant ist, sondern nur für das Metall in einer Reihe von Verbindungen, in denen es in gleicher Werthigkeit auftritt. Bedeuten $p_1 \, p_2 \ldots\ldots$ die Atomgewichte der einzelnen in einer Molekel verbundenen Atome, $a_1 \, a_2 \ldots.$ die Anzahl der Atome in der Molekel, und analog für eine zweite Verbindung $p'_1 \, p'_2 \ldots.$ und $a'_1 \, a'_2 \ldots.$, so sind die zugehörigen Molekulargewichte

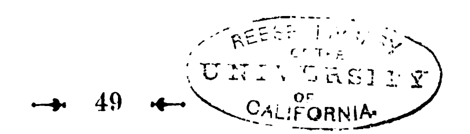
$$M = a_1 \, p_1 + a_2 \, p_2 + \ldots.$$
$$M' = a'_1 \, p'_1 + a'_2 \, p'_2 + \ldots.$$

Sind ferner ν und ν' die zugehörigen Valenzzahlen, so sind die elektrochemischen Molekulargewichte:

$$\frac{M}{\nu} = \frac{a_1 \, p_1 + a_2 \, p_2 + \ldots}{\nu}$$

$$\frac{M'}{\nu'} = \frac{a'_1 \, p'_1 + a'_2 \, p'_2 + \ldots}{\nu'}$$

Digitized by Google


REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Wird von dem ersten Elektrolyten die Gewichtsmenge P durch die Elektrizitätsmenge Eins ersetzt, so muss die Gewichtsmenge P' für den zweiten Elektrolyten sich zu P verhalten, wie die elektrochemischen Molekulargewichte:

$$\frac{P'}{P} = \frac{\frac{1}{\nu'}(a'_1 p'_1 + a'_2 p'_2 + \ldots)}{\frac{1}{\nu}(a_1 p_1 + a_2 p_2 + \ldots)} \text{ oder}$$

$$P' = P \frac{\nu}{\nu'} \frac{a'_1 p'_1 + a'_2 p'_2 + \ldots}{a_1 p_1 + a_2 p_2 + \ldots}.$$

Ist g die Gewichtsmenge des abgeschiedenen Bestandtheils, auf welchen sich die Grössen a_1 und p_1 beziehen, so ist

$$g = \frac{P a_1 p_1}{a_1 p_1 + a_2 p_2 + \ldots}.$$

Für irgend einen Bestandtheil eines beliebigen Elektrolyten, zu welchen a'_1 und p'_1 gehören, gilt dann die Beziehung:

$$\frac{g_1}{g} = \frac{\nu}{\nu'} \cdot \frac{a'_1 p'_1}{a_1 p_1}.$$

Nach den Messungen von F. und W. Kohlrausch[1]) ist das elektrochemische Aequivalent des Silbers, d. h. die Gewichtsmenge, welche durch 1 *Cb* aus $AgNO_3$ abgeschieden wird, 1,1183 mg. Danach sind in der umstehenden Tabelle die übrigen elektrochemischen Aequivalente berechnet. Zugleich ist der Bequemlichkeit für die Praxis halber die abgeschiedene Menge durch 1 Amp·Stunde gegeben, welche sich aus dem elektrochemischen Aequivalent durch Multiplikation mit 60·60 ergiebt.

Sind in einer Zersetzungszelle mehrere Elektrolyte vorhanden, so sind die Gesammtmengen der zerlegten Substanzen äquivalente Summen, und die

---

1) Wied. Ann., Bd. 27 (1886), S. 1.

Digitized by Google

Element	Zeichen	Verbindungsreihe	Valenz	Atomgewicht	Aequivalentgewicht	Elektrochem.-Aequivalent pro Sek-Amp (mg)	Abscheidung pro Std-Amp (g)
Aluminium	*Al*		3	27,04	9,01	0,0938	0,3377
Antimon	*Sb*	a.-ige Säure	3	119,6	39,87	0,4151	1,494
Arsen	*As*	a.-ige Säure	3	74,9	24,97	0,260	0,936
Baryum	*Ba*		2	136,9	68,45	0,7123	2,566
Beryllium	*Be*	oxyd	2	9,08	4,54	0,0473	0,1702
Blei	*Pb*		2	206,4	103,2	1,0744	3,868
Bor	*B*		3	10,9	3,63	0,0378	0,136
Brom	*Br*		1	79,75	79,75	0,8303	2,989
Cadmium	*Cd*		2	111,7	55,85	0,5814	2,093
Calcium	*Ca*		2	39,91	19,95	0,2077	0,7477
Chlor	*Cl*		1	35,37	35,37	0,3682	1,326
Chrom	*Cr*	oxydul	2	52,4	26,2	0,2728	0,982
		oxyd	3	52,4	17,47	0,1819	0,6548
Eisen	*Fe*	oxydul	2	55,88	27,94	0,2909	1,047
		oxyd	3	55,88	18,63	0,1940	0,6984
Fluor	*Fl*		1	19,1	19,1	0,1989	0,7159
Gold	*Au*	oxyd	3	196,7	65,57	0,6827	2,458
Jod	*J*		1	126,54	126,54	1,3174	4,743
Kalium	*K*		1	39,03	39,03	0,4064	1,463
Kobald	*Co*	oxydul	2	58,6	29,3	0,3050	1,098
		oxyd	3	58,6	19,53	0,2033	0,732
Kohlenstoff	*C*		4	11,97	2,99	0,03113	0,1118
Kupfer	*Cu*	oxydul	2/2	63,18	63,18	0,6578	2,368
		oxyd	2	63,18	31,59	0,3289	1,184
Lithium	*Li*		1	7,01	7,01	0,07298	0,2627
Magnesium	*Mg*		2	24,30	12,15	0,1265	0,4554
Mangan	*Mn*	oxydul	2	54,8	27,4	0,2853	1,027
		oxyd	3	54,8	18,27	0,1902	0,6848
Natrium	*Na*		1	23,0	23,0	0,2394	0.8620
Nickel	*Ni*	oxydul	2	58,6	29,3	0,3050	1,098
		oxyd	3	58,6	19,53	0,2033	0,732
Palladium	*Pd*	oxydul	2	106,2	53,1	0,5528	1,990
Phosphor	*P*	ph.-ig. Säur.	3	30,96	10,32	0,1074	0,3868
Platin	*Pt*	oxyd	4	194,3	48,77	0,5078	1,1828
Quecksilber	*Hg*	oxydul	2/2	199,8	199,8	2,080	7,488
		oxyd	2	199,8	99,9	1,040	3,744

Digitized by Google

Element	Zeichen	Verbindungsreihe	Valenz	Atomgewicht	Aequivalentgewicht	Elektrochem. Aequivalent pro Sek-Amp (mg)	Abscheidung pro Std-Amp (g)
Sauerstoff . .	*O*		2	15,96	7,98	0,08308	0,299
Schwefel . .	*S*		2	31,98	15,99	0,1664	0,5993
Selen . . .	*Se*	S.-ige Säure	2	78,0	39,5	0,4112	1,480
Silber . . .	*Ag*		1	107,66	107,66	1,1183	4,026
Silicium . .	*Si*		4	28,3	7,07	0,0736	0,2649
Stickstoff . .	*N*	Salp. Säure	3	14,01	4,67	0,0486	0,175
Strontium . .	*Sr*		2	87,3	43,65	0,4545	1,636
Tellur . . .	*Te*	T.-ige Säure	2	125	62,5	0,651	2,343
Thallium . .	*Tl*		2	203,7	101,85	1,0604	3,8174
Titan . . .	*Ti*		4	48	12	0,102	0,450
Wasserstoff .	*H*		1	1	1	0,010411	0,03748
Wismut . .	*Bi*	oxyd	3	207,3	69,1	0,7194	2,590
Zink . . .	*Zn*		2	65,1	32,55	0,3389	1,220
Zinn . . .	*Sn*	oxydul	2	118,8	59,4	0,6184	2,226

Gewichtsmengen der aus ihnen abgeschiedenen Bestandtheile sind gleichfalls äquivalente Summen. Bezeichnet i die Gesammtstromstärke in der Zelle, und $i_1\, i_2 \ldots$ die von den einzelnen Elektrolyten geleiteten Stromstärken, $g_1\, g_2 \ldots$ die zugehörigen elektrochemischen Aequivalente, so ist $i = i_1 + i_2 \ldots$ Die einzelnen Gewichtsmengen werden

$$G_1 = g_1\, i_1\, t \text{ bezw. } g_1 \int_{t_0}^{t_1} i_1\, dt,$$

$$G_2 = g_2\, i_1\, t \quad \text{»} \quad g_1 \int_{0}^{t_1} i_2\, dt.$$

Die gesammte zersetzte oder ausgeschiedene Menge wird

$$G = G_1 + G_2 + \ldots = \int_{t_0}^{t} g_1 i_1\, dt + \int_{t_0}^{t_1} g_2\, i_2\, dt + \ldots$$

Digitized by Google

26. Die Stromdichte.

Darf man annehmen, dass in einer Zersetzungszelle der elektrische Strom von allen Punkten einer Elektrode, deren Oberfläche q ist, in gleicher Stärke austritt, so nennt man das Verhältniss der Stromstärke i zu der Oberfläche, die Stromdichte i_0 in der Zelle

$$i_0 = \frac{i}{q}.$$

Aendert sich der Stromübergang von Punkt zu Punkt der Oberfläche, so wird die lokale Stromdichte

$$i_0 = \frac{di}{dq}.$$

In den Zersetzungszellen der Praxis ist, streng genommen, die Stromdichte nie an allen Punkten gleich, aber wenn man von den Rändern der Elektroden etwa absieht, kann man mit Annäherung die Stromdichte durch den einfachen Ausdruck $i_0 = \frac{i}{q}$ angeben.

In der elektrochemischen Grosspraxis wird die Oberfläche meist in Quadratdezimetern oder Quadratmetern angegeben. Wir wollen uns die Flächen nach Quadratdezimetern und die Elektrodenabstände nach Dezimetern gemessen denken, da wir als Einheit des Volumens das Liter annehmen wollen.

Bei elektrometallurgischen Prozessen ist die Stromdichte von grossem Einfluss auf die Art des Niederschlages (vergl. § 40); ja die Stromdichte kann in erheblichem Grade die Ausbeute beeinflussen oder an der Anode die Lösung der letzteren bedingen.

27. Widerstand und Leitfähigkeit.

Definirt man den elektrischen Widerstand für Elektrolyte aus dem in Wärme verwandelten Theil elektrischer Energie, welcher durch den Ausdruck (§ 14)

$$A = i^2 \cdot w \cdot t$$

Digitized by Google

gegeben ist, so gelten auch für sie die einfachen Beziehungen, dass der Widerstand proportional der Länge und umgekehrt proportional dem Querschnitt ist:

$$w = a \frac{l}{q}.$$

Die Länge wollen wir, wie erwähnt, in Dezimetern, den Querschnitt in Quadratdezimetern gemessen denken.

Den reziproken Werth $\frac{1}{a}$ nennt man die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Beide Werthe hängen ausser von der chemischen Beschaffenheit des Elektrolyten noch von der Temperatur und der Konzentration desselben ab.

In der nachfolgenden Tabelle bedeutet s das spezifische Gewicht der Lösungen bei der angegebenen Konzentration. Die letztere ist in doppelter Weise angegeben, einmal nach Gewichtsprozenten des gelösten Körpers (%), das andere Mal nach Aequivalentgewichten, ausgedrückt in Grammen, im Liter Lösung $\left(\frac{\text{Aeqiv}}{\text{lit}}\right)$. Es bedeute p den Prozentgehalt. Das Gewicht eines Liters ist in Grammen ausgedrückt: $1000 \cdot s$.

Da in diesen $1000\, s$ Grammen p % enthalten sind, so wird das Gewicht der im Liter gelösten Substanz:

$$\frac{1000 \cdot s \cdot p}{100}.$$

Wenn nun M das Molekulargewicht der Substanz und ν die Valenzzahl ist, so ist die im Liter gelöste Zahl der Aequivalente

$$\frac{1000 \cdot s \cdot p}{100 \cdot \frac{M}{\nu}} = \frac{10 \cdot s \cdot p \cdot \nu}{M}.$$

Hiernach sind die Aequivalentgehalte berechnet, soweit sie nicht direkt angegeben waren.

Δa bedeutet die Aenderung von a für 1 Grad C. in Prozenten.

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	1/a	Bemork.
			Geschmolzene Salze nach Fr. Braun[1].				
KNO_3	—	—	—	0,1451	—	6,89	342⁰
$NaNO_3$	—	—	—	0,0822	—	12,16	314⁰
$AgNO_3$	—	—	—	0,1086	—	9,21	geschmolz.
"	—	—	—	0,2290	—	4,37	erstarrt.
K_2CO_3	—	—	—	0,4388	—	2,28	1150⁰
Na_2SO_4	—	—	—	0,2564	—	3,90	1280⁰
$NaCl$	—	—	—	0,1089	—	9,18	960⁰
$SrCl_2$	—	—	—	0,4174	—	2,40	910⁰
$PbCl_2$	—	—	—	0,0373	—	26,81	580⁰
KJ	—	—	—	0,0820	—	12,20	666⁰
$ZnCl_2$	—	—	—	10,98	—	0,091	geschmolz
"	—	—	—	115,3	—	0,0087	erstarrt.
Na_2CO_3	—	—	—	0,439—0,46	—	2,22	920⁰
			Desgl. nach L. Grätz[2].				
$CdCl_2$	—	—	—	0,640	—	1,56	580⁰
"	—	—	—	0,677	—	1,47	570⁰
"	—	—	—	0,713	—	1,40	560⁰
"	—	—	—	0,759	—	1,32	550⁰
"	—	—	—	0,814	—	1,23	540⁰
"	—	—	—	0,825	—	1,21	538⁰
"	—	—	—	0,959	—	1,04	530⁰
$CdBr_2$	—	—	—	3,11	—	0,321	620⁰
"	—	—	—	3,18	—	0,314	610⁰
"	—	—	—	3,27	—	0,306	600⁰
"	—	—	—	3,32	—	0,301	590⁰
"	—	—	—	3,36	—	0,298	585⁰
"	—	—	—	4,00	—	0,250	580⁰
CdJ_2	—	—	—	0,271	—	3,71	440⁰
"	—	—	—	0,306	—	3,26	430⁰
"	—	—	—	0,338	—	2,96	420⁰
"	—	—	—	0,362	—	2,76	410⁰
"	—	—	—	0,378	—	2,65	404
"	—	—	—	0,385	—	2,59	400

[1]) Pogg. Ann., Bd. 154 (1875), S. 190.

[2]) Wied. Ann., Bd. 40 (1890), S. 18; die Werthe sind immer um je noch einen tiefer angegeben, als die Schmelztemperatur liegt.

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δ a %	$\frac{1}{a}$	Bemerk.
$ZnCl_2$	—	—	—	0,649	—	1,54	300°
„	—	—	—	1,05	—	0,957	290
„	—	—	—	1,71	—	0,585	280
„	—	—	—	2,21	—	0,452	270
„	—	—	—	9,43	—	0,106	262
„	—	—	—	58,8	—	0,017	260
$ZnBr_2$	—	—	—	0,943	—	1,06	460°
„	—	—	—	1,05	—	0,957	450
„	—	—	—	1,15	—	0,872	440
„	—	—	—	1,28	—	0,781	430
„	—	—	—	1,45	—	0,691	420
„	—	—	—	1,77	—	0,570	410
„	—	—	—	1,87	—	0,535	400
„	—	—	—	2,19	—	0,458	390
„	—	—	—	2,58	—	0,388	380
ZnJ_2	—	—	—	0,577	—	1,74	520°
„	—	—	—	0,612	—	1,63	510
„	—	—	—	0,628	—	1,59	500
„	—	—	—	0,632	—	1,57	490
„	—	—	—	0,710	—	1,41	480
„	—	—	—	0,759	—	1,32	470
„	—	—	—	0,825	—	1,21	460
„	—	—	—	0,896	—	1,12	450
„	—	—	—	1,47	—	0,66	440
$PbCl_2$	—	—	—	0,0308	—	31,8	530°
„	—	—	—	0,0440	—	24,0	520
„	—	—	—	0,0592	—	17,8	510
PbJ_2	—	—	—	0,205	—	4,89	400°
„	—	—	—	0,214	—	4,68	390
„	—	—	—	0,224	—	4,46	385
„	—	—	—	0,233	—	4,25	380
KNO_3	—	—	—	0,116	—	8,63	380°
„	—	—	—	0,122	—	8,22	370
„	—	—	—	0,127	—	7,87	360
„	—	—	—	0,133	—	7,49	350
„	—	—	—	0,140	—	7,12	340
„	—	—	—	0,145	—	6,91	336
„	—	—	—	0,156	—	6,38	330

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δ a %	1/a	Bemerk.
$CuCl_2$	—	—	—	0,253	—	3,96	490°
„	—	—	—	0,292	—	3,43	480
„	—	—	—	0,352	—	2,84	470
„	—	—	—	0,444	—	2,25	460
„	—	—	—	0,480	—	2,08	450
„	—	—	—	0,480	—	2,08	440
„	—	—	—	0,480	—	2,08	420
$SnCl_2$	—	—	—	0,0912	—	10,9	350°
„	—	—	—	0,0917	—	10,8	340
„	—	—	—	0,0929	—	10,7	330
„	—	—	—	0,0943	—	10,6	320
„	—	—	—	0,0957	—	10,4	310
„	—	—	—	0,0975	—	10,2	300
„	—	—	—	0,101	—	9,89	290
„	—	—	—	0,105	—	9,52	280
„	—	—	—	0,112	—	8,90	270
„	—	—	—	0,124	—	8,08	260
„	—	—	—	0,141	—	7,07	250
„	—	—	—	0,171	—	5,85	240°
			Wässrige Lösungen.		a) Salze.		
KCl 18°	2,4	0,33	1,0135	2,91	2,19	0,343	Trötsch[1]).
„	5,0	0,693	1,0308	1,463	2,02	0,684	F. Kohlrausch.
„	8,0	1,13	1,0519	0,820	2,00	1,22	Trötsch.
„	10	1,43	1,0638	0,742	1,89	1,35	F. Kohlrausch.
„	15	2,26	1,0978	0,499	1,80	2,00	„
„	19,3	2,93	1,1308	0,383	1,71	2,61	Trötsch.
„	20	3,05	1,1335	0,377	1,69	2,66	F. Kohlrausch.
„	25	3,83	1,1408	0,359	1,67	2,79	„
NH_4Cl 18°	4,76	0,90	1,0118	1,159	2,09	0,861	Trötsch.
„	5	0,950	1,0142	1,098	1,99	0,932	Kohlrausch.
„	10	1,927	1,0289	0,568	1,87	1,760	„
„	15	2,931	1,0430	0,390	1,72	2,564	„
„	19,9	3,95	1,0553	0,307	1,66	3,304	Trötsch.
„	20	3,961	1,0571	0,299	1,62	3,335	Kohlrausch.
„	25	5,016	1,0710	0,250	1,55	3,992	„
$NaCl$ 18°	5	0,943	1,0345	1,502	2,18	0,666	„

[1]) Wied. Ann., Bd. 41 (1890), S. 266.

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	1/a	Bemerk.
$NaCl$ 18°	10	1,834	1,0707	0,833	2,15	1,200	Kohlr.
"	15	2,85	1,1087	0,615	2,13	1,626	"
"	20	3,93	1,1477	0,515	2,17	1,942	"
"	25	5,10	1,1898	0,472	2,28	2,118	"
"	26	5,34	1,1982	0,469	2,31	2,132	"
"	26,4	5,43	1,2014	0,468	2,34	2,137	"
$LiCl$ 18°	2,5	0,598	1,0132	2,463	2,28	0,406	"
"	5	1,212	1,0274	1,377	2,24	0,726	"
"	10	2,492	1,0563	0,828	2,19	1,208	"
"	20	5,26	1,115	0,617	2,21	1,620	"
"	30	8,36	1,181	0,722	2,29	1,395	"
"	40	11,84	1,255	1,196	2,85	0,836	"
$BaCl_2$ 18°	5	0,503	1,0445	2,590	2,15	0,386	"
"	10	1,053	1,0939	1,375	2,07	0,727	"
"	15	1,658	1,1473	0,950	2,01	1,05	"
"	20	2,321	1,2047	0,757	1,96	1,32	"
"	24	2,904	1,2559	0,657	1,93	1,52	"
$SrCl_2$ 18°	5	0,661	1,0443	2,087	2,15	0,479	"
"	10	1,383	1,0932	1,138	2,09	0,879	"
"	15	2,174	1,1456	0,819	—	1,221	"
"	20	3,043	1,2023	0,674	—	1,483	"
"	22	3,413	1,2259	0,637	—	1,570	"
$CaCl_2$ 18°	5	0,949	1,0409	1,569	2,14	0,637	"
"	10	1,962	1,0852	0,884	2,07	1,132	"
"	15	3,067	1,1311	0,670	2,03	1,493	"
"	20	4,264	1,1794	0,583	2,01	1,716	"
"	25	5,56	1,2305	0,566	2,05	1,767	"
"	30	6,96	1,2841	0,608	2,17	1,645	"
"	35	8,49	1,3420	0,738	2,37	1,355	"
$MgCl_2$ 18°	5	1,096	1,0416	1,476	2,23	0,677	"
"	10	2,285	1,0859	0,894	2,21	1,118	"
"	20	4,951	1,1764	0,719	2,38	1,39	"
"	30	8,07	1,2779	0,952	2,84	1,05	"
"	34	9,44	1,3201	1,315	3,19	0,760	"
$CuCl_2$ 18°	1,35	0,20	1,0123	5,82	2,29	0,183	Trötsch.
"	9	1,45	1,0828	1,40	2,00	0,71	"
"	18,2	3,25	1,1985	0,97	1,94	1,02	"
"	28,75	5,76	1,3443	1,12	2,26	0,89	"

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	$\frac{1}{a}$	Bemerk.
$CuCl_2$ 18°	35,2	7,62	1,4518	1,44	2,70	0,69	Trötsch.
„	9,25°	gesätt.	1,4308	1,455	—	—	Wiedem.
$CoCl_2$ 18°	2	0,43	1,020	4,36	2,43	0,229	Trötsch.
„	10	2,32	1,100	1,12	2,22	0,89	„
„	15,2	3,71	1,1665	0,829	2,20	1,19	„
„	24,3	6,61	1,290	0,800	2,28	1,25	„
KBr 18°	5	0,436	1,0357	2,163	2,07	0,47	Kohlr.
„	10	0,904	1,0741	1,084	1,95	0,94	„
„	20	1,95	1,1583	0,527	1,78	1,89	„
„	30	3,17	1,2553	0,344	1,65	2,91	„
„	36	4,00	1,3198	0,287	1,55	3,47	„
KJ 18°	5	0,312	1,0363	2,976	2,06	0,336	„
„	10	0,650	1,0762	1,481	2,01	0,671	„
„	20	1,410	1,1679	0,694	1,58	1,43	„
„	30	2,307	1,273	0,438	1,67	2,41	„
„	40	3,374	1,3966	0,318	1,52	3,14	„
„	50	4,666	1,545	0,257	1,44	3,90	„
„	55	5,414	1,630	0,238	1,41	4,15	„
NH_4J 18°	10	0,737	1,0652	1,306	2,02	0,766	„
„	20	1,577	1,1397	0,631	1,93	1,57	„
„	30	2,544	1,2260	0,407	1,80	2,46	„
„	40	3,669	1,3260	0,298	1,67	3,34	„
„	50	4,986	1,4415	0,240	1,54	4,17	„
NaJ 18°	5	0,347	1,0374	3,381	2,22	0,296	„
„	10	0,722	1,0803	1,737	2,16	0,577	„
„	20	1,570	1,1735	0,882	2,04	1,132	„
„	30	2,575	1,2836	0,610	1,98	1,640	„
„	40	3,779	1,4127	0,478	1,99	2,09	„
LiJ 18°	5	0,389	1,0361	3,405	2,19	0,294	„
„	10	0,805	1,0756	1,760	2,16	0,568	„
„	15	1,256	1,1180	1,204	2,12	0,830	„
„	20	1,744	1,1643	0,922	2,07	1,074	„
„	25	2,272	1,2138	0,749	2,03	1,87	„
KCN 15°	3,25	0,508	1,0154	1,910	2,08	0,523	„
„	6,5	1,031	1,0316	0,980	1,94	1,009	„
KFl 18°	5	0,895	1,041	1,546	2,14	0,646	„
„	10	1,865	1,084	0,834	2,17	1,197	„
„	20	4,05	1,176	0,485	2,19	2,049	„

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	1/a	Bemerk.
KFl 18°	30	6,56	1,272	0,394	2,28	2,533	Kohlr.
,,	40	9,93	1,378	0,400	2,5	2,500	,,
KNO_3 18°	5	0,511	1,0305	2,214	2,09	0,451	,,
,,	10	1,054	1,0632	1,200	2,06	0,833	,,
,,	15	1,630	1,097	0,848	2,03	1,179	,,
,,	20	2,245	1,133	0,668	1,98	1,497	,,
,,	22	2,502	1,148	0,619	1,95	1,620	,,
NH_4NO_3 15°	5	0,638	1,0201	1,705	2,04	0,590	,,
,,	10	1,304	1,0419	0,901	1,95	1,115	,,
,,	20	2,718	1,0860	0,488	1,80	2,064	,,
,,	30	4,240	1,1104	0,354	1,69	2,821	,,
,,	40	5,90	1,1780	0,298	1,61	3,34	,,
,,	50	7,68	1,2279	0,277	1,57	3,61	,,
$NaNO_3$ 18°	5	0,608	1,0327	2,312	2,22	0,428	,,
,,	10	1,258	1,0681	1,288	2,19	0,780	,,
,,	20	2,694	1,1435	0,773	2,16	1,307	,,
,,	30	4,34	1,2278	0,628	2,21	1,592	,,
$Ba(NO_3)_2$ 18°	4,2	0,333	1,0340	4,81	2,36	0,209	,,
,,	8,4	0,690	1,0712	2,85	2,46	0,351	,,
$Ca(NO_3)_2$ 18°	6,25	0,801	1,0487	2,055	2,19	0,488	,,
,,	12,5	1,683	1,1016	1,254	2,18	0,807	,,
,,	25	3,724	1,2198	0,962	2,19	1,039	,,
,,	37,5	6,21	1,3546	1,152	2,54	0,870	,,
,,	50	9,23	1,5102	2,154	3,37	0,465	,,
$Mg(NO_3)_2$ 18°	5	0,701	1,0378	2,301	2,17	0,432	,,
,,	10	1,454	1,0763	1,310	2,13	0,775	,,
,,	15	2,264	1,1181	0,987	2,09	1,002	,,
,,	17	2,611	1,1372	0,914	2,09	1,111	,,
$AgNO_3$ 18°	5	0,307	1,0422	3,947	2,19	0,253	,,
,,	10	0,642	1,0893	2,120	2,18	0,276	,,
,,	15	1,009	1,1404	1,478	2,16	0,676	,,
,,	20	1,410	1,1958	1,157	2,13	0,862	,,
,,	25	1,851	1,2555	0,953	2,11	1,047	,,
,,	30	2,338	1,3213	0,814	2,10	1,228	,,
,,	35	2,879	1,3945	0,717	2,08	1,394	,,
,,	40	3,485	1,4773	0,645	2,06	1,550	,,
,,	45	4,168	1,5705	0,588	2,05	1,704	,,
,,	50	4,94	1,6745	0,544	2,06	1,838	,,

Digitized by Google

Elektrolyt	$^0/_0$	Aequiv / lit	s	a	Δa $^0/_0$	$\frac{1}{a}$	Bemerk.
$AgNO_3$ 18°	55	5,80	1,7895	0,509	2,07	1,966	Kohlr.
"	60	6,78	1,9158	0,480	2,10	2,08	"
$Cu(NO_3)_2$	—	0,262	—	5,96	—	0,176	Becquerel
14—15°	—	0,490	—	3,33	—	0,300	"
"	—	0,925	—	2,40	—	0,417	"
"	—	0,980	—	2,01	—	0,494	"
$KClO_3$ 15°	5	0,449	1,0316	2,742	2,12	0,365	Kohlr.
$KC_2H_3O_2$	5	0,522	1,0228	2,903	2,24	0,345	"
"	10	1,069	1,0466	1,610	2,20	0,621	"
"	20	2,239	1,0960	0,962	2,23	1,039	"
"	30	3,519	1,1484	0,801	2,32	1,248	"
"	40	4,91	1,2028	0,797	2,51	1,255	"
"	50	6,43	1,2598	0,897	2,77	1,115	"
"	60	8,06	1,3152	1,194	3,25	0,837	"
"	70	9,81	1,3714	2,106	4,11	0,474	"
$NaC_2H_3O_2$	5	0,612	1,025	3,41	5,52	0,293	"
"	10	1,474	1,051	2,09	2,60	0,478	"
"	20	2,697	1,104	1,54	2,95	0,646	"
"	30	4,242	1,159	1,67	3,52	0,596	"
"	32	4,570	1,170	1,77	3,72	0,565	"
K_2SO_4 18°	5	0,598	1,0395	2,19	2,17	0,456	"
"	10	1,244	1,0813	1,17	2,04	0,855	"
$(NH_4)_2SO_4$ 15°	5	0,781	1,0292	1,825	2,16	0,548	"
"	10	1,605	1,0581	0,996	2,04	1,006	"
"	20	2,284	1,1160	0,565	1,94	1,770	"
"	30	5,34	1,1730	0,439	1,92	2,278	"
"	31	5,54	1,1787	0,433	1,92	2,309	"
Na_2SO_4 15°	5	0,737	1,0450	2,46	2,37	0,406	"
"	10	1,540	1,0915	1,46	2,50	0,614	"
"	15	2,417	1,1426	1,13	2,57	0,880	"
Li_2SO_4 15°	5	0,950	1,0430	2,515	2,37	0,397	"
"	10	1,981	1,0877	1,649	2,40	0,612	"
$MgSO_4$ 15°	5	0,875	1,0510	3,81	2,27	0,262	"
"	10	1,840	1,1052	2,43	2,42	0,411	"
"	15	2,897	1,1602	2,09	2,53	0,478	"
"	20	4,06	1,2200	2,11	2,70	0,474	"
"	25	5,35	1,2861	2,42	2,90	0,413	"
$ZnSO_4$ 18°	5	0,653	1,0509	5,27	2,26	0,189	"

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	1/a	Bemerk.
$ZnSO_4$ 18°	10	1,376	1,1069	3,13	2,24	0,319	Kohlr.
"	15	2,176	1,1675	2,42	2,29	0,412	"
"	20	3,063	1,2323	2,14	2,42	0,467	"
"	25	4,05	1,3045	2,09	2,59	0,478	"
"	30	5,14	1,3788	2,26	2,74	0,442	"
$CuSO_4$ 18°	2,5	0,322	1,0246	9,24	2,14	0,108	"
"	5	0,661	1,0513	5,32	2,17	0,187	"
"	10	1,393	1,1073	3,14	2,19	0,319	"
"	15	2,202	1,1675	2,38	2,32	0,419	"
"	17,5	2,642	1,2003	2,19	2,37	0,456	"
$FeSO_4$ 18°	0,37	0,5	1,0344	6,50	2,18	0,154	Klein [1].
"	4,9	0,67	1,0476	5,03	2,17	0,199	Trötsch.
"	7,9	1	1,0692	3,894	2,18	0,275	Klein.
"	13,3	2	1,1375	2,575	2,23	0,388	"
"	18,1	2,83	1,1934	2,173	2,27	0,460	Trötsch.
"	18,9	3	1,2018	2,180	2,31	0,459	Klein.
"	22,4	3,56	1,2359	2,134	2,43	0,469	"
$MnSO_4$ 18°	4,46	0,619	1,0456	5,39	2,21	0,185	"
"	10,4	1,476	1,0982	3,19	2,16	0,313	"
"	13,5	2,034	1,1343	2,697	2,16	0,371	"
"	20,1	3,231	1,2108	2,319	2,23	0,431	"
"	25,1	4,257	1,2756	2,361	2,42	0,423	"
"	29,9	5,321	1,3400	2,620	2,65	0,382	"
"	35,2	6,639	1,4187	3,35	2,94	0,299	"
$NiSO_4$ 18°	3,72	0,15	1,0379	6,56	2,31	0,153	"
"	7,18	1	1,0759	3,96	2,27	0,252	"
"	13,1	2	1,1503	2,60	2,41	0,385	"
"	19,0	3	1,2219	2,22	2,50	0,450	"
$KHSO_4$ 18°	5	0,762	1,0354	1,22	1,85	0,822	Kohlr.
"	10	1,58	1,0726	0,656	0,86	1,52	"
"	15	2,45	1,1116	0,461	0,86	2,45	"
"	20	3,39	1,1516	0,362	0,88	2,77	"
"	25	4,39	1,192	0,308	0,92	3,24	"
"	27	4,82	1,2116	0,293	0,94	3,39	"
K_2CO_3 15°	5	0,758	1,0449	1,79	2,22	0,399	"
"	10	1,585	1,0919	0,967	2,13	1,034	"

[1]) Wied. Ann., Bd. 27 (1886), S. 151.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	1/a	Bemerk.
K_2CO_3 15°	20	3,458	1,1920	0,569	2,11	1,762	Kohlr.
„	30	5,66	1,3002	0,452	2,20	2,21	„
„	40	8,22	1,4170	0,463	2,47	2,16	„
„	50	11,40	1,5728	0,864	3,20	1,154	„
Na_2CO_3 18°	5	0,993	1,0511	2,23	2,53	0,447	„
„	10	2,087	1,1044	1,43	2,72	0,799	„
„	15	3,285	1,1590	1,20	2,95	0,833	„
$KHCO_3$	5	1,034	1,0328	2,71	2,06	0,368	„
„	10	2,137	1,0674	1,46	1,98	0,685	„
KH_2PO_4 18°	5	1,143	1,0341	4,230	2,21	0,237	„
„	10	2,363	1,0691	2,508	2,23	0,398	„
„	15	3,676	1,1092	1,713	2,28	0,585	„
$K_2C_2O_4$ 18°	5	0,625	1,0367	2,058	2,16	0,487	„
„	10	1,296	1,0751	1,086	2,06	0,913	„
			b) Hydroxyde.				
KOH 15°	4,2	0,619	1,0382	0,685	1,88	1,459	„
„	8,4	1,580	1,0777	0,369	1,87	2,710	„
„	12,6	2,515	1,1177	0,267	1,89	3,746	„
„	16,8	3,477	1,1588	0,220	1,94	4,505	„
„	21,0	4,534	1,2088	0,197	2,00	5,07	„
„	25,2	5,599	1,2439	0,186	2,10	5,38	„
„	29,4	6,778	1,2908	0,185	2,22	5,41	„
„	33,6	8,001	1,3332	0,192	2,37	5,21	„
„	37,8	9,319	1,3803	0,210	2,58	4,76	„
„	42,0	10,73	1,4298	0,239	2,84	4,184	„
$NaOH$ 15°	2,5	0,643	1,0280	0,924	1,95	1,082	„
„	5	1,322	1,0568	0,510	2,02	1,960	„
„	10	2,786	1,1131	0,321	2,18	3,118	„
„	15	4,392	1,1700	0,290	2,50	3,460	„
„	20	6,137	1,2262	0,307	3,01	3,257	„
„	25	8,022	1,2823	0,370	3,70	2,702	„
„	30	10,04	1,3374	0,497	4,50	2,011	„
„	35	12,19	1,3907	0,668	5,54	1,497	„
„	40	14,44	1,4421	0,866	6,52	1,155	„
„	42	15,36	1,4615	0,947	6,95	1,056	„
$LiOH$ 18°	1,25	0,528	1,0132	1,29	1,92	0,775	„
„	2,5	1,072	1,0276	0,712	1,97	1,404	„
„	5	2,200	1,0547	0,421	2,04	2,375	„

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	1/a	Bemerk.
$LiOH$ 18°	7,5	3,380	1,0804	0,336	2,22	2,976	Kohlr.
$Ba(OH)_2$ 18°	1,25	0,148	1,0120	4,02	1,88	0,248	„
„	2,5	0,300	1,0253	2,10	1,86	0,479	„

c) Säuren.

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	1/a	Bemerk.
H_2SO 18°	1	0,204?	—	2,193	1,12	0,455	„
„	2,5	0,519	1,0161	0,924	1,15	1,082	„
„	5	1,065	1,0331	0,482	1,21	2,085	„
„	10	2,182	1,0673	0,257	1,28	3,881	„
„	15	3,384	1,1036	0,185	1,36	5,40	„
„	20	4,667	1,1414	0,154	1,45	6,48	„
„	30	7,487	1,2207	0,136	1,62	7,34	„
„	40	10,68	1,3056	0,148	1,78	6,77	„
„	50	14,30	1,3984	0,186	1,93	5,38	„
„	60	18,42	1,5019	0,270	2,13	3,71	„
„	70	23,11	1,6146	0,467	2,56	2,141	„
„	80	28,33	1,7320	0,913	3,49	1,095	„
„	85	30,98	1,7827	1,030	3,65	0,971	„
„	90	33,43	1,8167	0,938	3,20	1,066	„
„	95	35,68	1,8368	0,984	2,79	1,016	„
„	97	36,47	1,8390	1,25	2,86	0,799	„
„	99,4	37,22	1,8354	11,8	4,00	0,085	„
H_3PO_4 18°	5	1,575	1,0270	3,23	1,00	0,310	„
„	10	3,236	1,0548	1,77	1,04	0,560	„
„	20	6,841	1,1151	0,889	1,14	1,124	„
„	30	10,87	1,1808	0,607	1,30	1,647	„
„	40	15,37	1,2530	0,500	1,50	2,00	„
„	50	20,44	1,3328	0,484	1,74	2,066	„
„	60	26,15	1,4208	0,548	2,07	1,825	„
„	70	32,54	1,5155	0,700	2,52	1,428	„
„	80	39,73	1,6192	1,026	3,09	0,974	„
HCl 10°	5	1,408	1,0242	0,255	1,59	3,92	„
„	10	2,884	1,0490	0,159	1,57	6,29	„
„	15	4,431	1,0744	0,135	1,56	7,41	„
„	20	6,050	1,1001	0,132	1,55	7,57	„
„	25	7,741	1,1262	0,139	1,54	7,19	„
„	30	9,506	1,1524	0,152	1,53	6,58	„
„	35	11,33	1 1775	0,170	1,52	5,88	„
„	40	13,22	1,2007	0,195	—	5,13	„

Digitized by Google

Elektrolyt	%	Aequiv / lit	s	a	Δa %	$\frac{1}{a}$	Bemerk.
HBr 18°	5	0,639	1,0322	0,526	1,53	1,901	Kohlr.
„	10	1,321	1,0669	0,283	1,53	3,533	„
„	15	2,051	1,1042	0,203	1,51	4,92	„
HJ 18°	5	0,407	1,0370	0,754	1,58	1,326	„
$H_2C_2O_4$ 18°	3,5	0,792	1,0156	1,98	1,42	0,505	„
„	7,0	1,610	1,0326	1,28	1,44	0,770	„
$H_2C_4H_4O_6$ 18°	5	0,683	1,0216	16,8	1,86	0,060	„
„	10	1,397	1,0454	12,3	1,91	0,081	„
„	20	2,927	1,0950	10,1	1,87	0,099	„
„	30	4,605	1,1484	10,4	2,00	0,096	„
„	40	6,45	1,2064	12,8	2,23	0,077	„
„	50	8,47	1,2672	18,9	2,65	0,052	„
$HC_2H_3O_2$ 18°	1	0,167	—	172	—	0,009	„
„	5	0,840	1,0058	82	1,63	0,0122	„
„	10	1,693	1,0133	66	1,69	0,0154	„
„	20	3,427	1,0257	62	1,79	0,0161	„
„	30	5,21	1,0393	71	1,86	0,0140	„
„	40	7,01	1,0496	92	1,96	0,0109	„
„	50	8,85	1,0600	136	1,94	0,0074	„
„	60	10,68	1,0655	218	2,06	0,0045	„
„	70	12,50	1,0685	420	2,10	0,0024	„
„	80	14,29	1,0690	1230	2,10	0,0008	„
„	99,7	17,46	1,0485	2390000	—	0,00000042	„

d) Doppelsalze.

Elektrolyt	m_1 [1]	m_2	s	a	Δa %	$\frac{1}{a}$	Bemerk.
$K_2SO_4, Al_2(SO_4)_3$ 15°	0,183	0,519	1,0477	3,99	2,03	0,256	Kohlr. 5%
$MgSO_4,(NH_4)_2SO_4$ 18°	1	1	—	2,174	2,21	0,460	Klein.
„	1,5	1,5	—	1,615	2,14	0,619	„
„	2	2	—	1,329	2,16	0,752	„
„	2,5	2,5	—	1,163	2,11	0,859	„
$MgSO_4, K_2SO_4$ 18°	0,5	0,5	—	3,63	2,210	0,276	„
„	1	1	—	2,086	2,16	0,479	„
$FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ 18°	0,5	0,5	—	3,88	2,20	0,258	„

[1]) Es bedeuten m_1 und m_2 die Aequiv in ltr für jede der Komponenten des Doppelsalzes.

Digitized by Google

Elektrolyt	m_1	m_2	s	a	Δa %	$\frac{1}{a}$	Bemerk.
$FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ 18°	1	1	—	2,246	2,13	0,445	Klein.
„	2	2	—	1,387	2,14	0,721	„
„	3	3	—	1,079	2,11	0,927	„
$FeSO_4, K_2SO_4$ 18°	0,5	0,5	—	3,829	2,19	0,261	„
„	1	1	—	2,207	2,16	0,453	„
$NiSO_4, K_2SO_4$ 18°	0,5	0,5	—	3,818	2,22	0,262	„
„	1	1	—	2,217	2,27	0,451	„
$NiSO_4, (NH_4)_2SO_4$ 18°	0,5	0,5	—	3,889	2,25	0,257	„
„	1	1	—	2,258	2,25	0,443	„
e) Lösungsgemische.							
$K_2SO_4 + KCl$ 18°	0,5	0,5	—	2,232	2,12	0,448	Klein.
„	1	1	—	1,193	2,02	0,838	„
$Na_2SO_4 + K_2SO_4$ 18°	0,5	0,5	—	2,922	2,28	0,342	„
„	1	1	—	1,650	2,27	0,606	„
$NaCl + K_2SO_4$ 18°	0,5	0,5	—	2,548	2,24	0,392	„
„	1	1	—	1,387	2,15	0,721	„
$KCl + Na_2SO_4$ 18°	0,5	0,5	—	2,536	2,22	0,394	„
„	1	1	—	1,388	2,15	0,721	„
„	2	2	—	0,795	2,17	1,258	„
$CuCl_2 + NaCl$ 18°	1,327	0,769	1,1138	0,967	2,07	1,034	Trötsch.
„	1,272	1,509	1,1365	0,781	2,12	1,281	„
$CuCl_2 + KCl$ 18°	—	—	—	0,800	1,97	1,250	„
„	2,59	1,26	1,2101	0,669	1,87	1,495	„
$CuCl_2 + HCl$ 18°	3,59	6,06?	1,2992	0,302	2,10	3,315	„

Die Aenderung Δa ist in den Tabellen so zu verstehen, dass der Widerstand der aufgeführten Elektrolyte mit wachsender Temperatur abnimmt. Innerhalb engerer Grenzen kann man die Aenderung proportional der Temperatur $\vartheta - \vartheta_o$ setzen, sodass

$$\omega_\vartheta = \omega_{\vartheta_o}\left(1 - \alpha\,(\vartheta - \vartheta_o)\right) \text{ ist, worin}$$

ϑ und ϑ_o zwei Temperaturen und $\alpha = \frac{\Delta a}{100}$ sind. Die Aenderung ist aber nicht streng proportional der Temperaturänderung; ja es kann auch der Widerstand unter Umständen mit zunehmender Temperatur wachsen. Beob-

Digitized by Google

achtungen liegen von Trötsch[1]) vor. Er fand für Δa in $^0/_0$:

Elektrolyt	$\frac{Aeq}{lit}$	Δa $^0/_0$	
		40° — 18°	80° — 18°
$NaCl$	0,84	2,44	2,44
"	3,19	2,27	2,35
"	5,42	2,34	2,56
KCl	0,33	2,19	2,26
"	1,13	2,00	2,00
"	2,39	1,71	1,71
$KClO_3$	0,33	2,25	2,31
KNO_3	0,20	2,23	2,31
"	0,95	2,16	2,22
NH_4Cl	0,90	2,09	2,15
"	3,95	1,66	1,64
K_2SO_4	0,565	2,18	2,22
Na_2SO_4	0,54	2,52	2,59
"	1,11	2,52	2,58
$MgSO_4$	0,39	2,37	2,12
"	3,41	2,68	2,58
$CuSO_4$	0,68	2,10	1,66
"	2,14	2,31	2,04
$ZnSO_4$	0,65	2,22	2,00
"	2,57	2,49	2,30
$FeSO_4$	0,67	2,17	1,92
"	2,83	2,27	1,92
$CaCl_2$	0,84	2,30	2,37
"	4,05	2,16	2,19
"	7,52	2,40	2,56
$CuCl_2$	0,20	2,29	2,15
"	1,45	2,00	1,76
"	3,25	1,94	1,68
"	5,76	2,26	2,09
"	7,62	2,70	2,66

Ausser den oben in den Tabellen angegebenen Widerstandsbestimmungen vergleiche man noch diejenigen von

[1]) Trötsch a. a. O.

Digitized by Google

Bartoli[1]) für Kohlenstoffverbindungen, von Hartwig[2]) für einige Glieder der Fettsäurereihe, gelöst in Aethylalkohol, in Methylalkohol oder Wasser, von Mac Gregory[3]) für wässrige Lösungen von Elektrolyten, welche in der Hauptsache schon von F. Kohlrausch untersucht waren, von Völlmer[4]) für alkoholische Lösungen, von Chrousthoff[5]) und von Chrousthoff und Pachkoff[6]) für wässrige Lösungen und Lösungsgemische, von Holland[7]) für $CuCl_2$, von Bouchotte[8]) und Bender[9]).

28. Elektrolytische Dissoziation.

Es wurde früher (§ 19) kurz darauf hingewiesen, dass die Anomalien von dem Avogadro-van't Hoff'schen Gesetz dazu geführt haben, einen Zerfall von Molekeln in gewissen Lösungen anzunehmen, und dass diese Lösungen vornehmlich elektrolytische Leiter sind. In neuerer Zeit ist die Annahme der Dissoziation in Elektrolyten, welche durch Sv. Arrhenius[10]) begründet wurde, gegen manche erhobene Bedenken weiter ausgeführt und für die elektrochemische Wissenschaft fruchtbar gemacht worden[11]).

---

[1]) Atti della R. Ass. da Lincei Trasunti (3) Bd. 8 (1884), S. 334, S. 681 u. ff.

[2]) Wied. Ann., Bd. 43 (1891), S. 839.

[3]) Wied. Ann., Bd. 51 (1894), S. 126.

[4]) Wied. Ann., Bd. 52 (1894), S. 328.

[5]) und [6]) Compt. rend. Bd. 108 (1889), S. 1003, S. 1100, S. 1161.

[7]) Wied. Ann., Bd. 50 (1893), S. 385.

[8]) Compt. rend. Bd. 62 (1864), S. 955.

[9]) Wied. Ann, Bd. 22 (1883), S. 177.

[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 1 (1887), S. 681.

[11]) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 2 (1888), S. 36, S. 270, Bd. 3 (1889), S. 588, Bd. 11 (1893), S. 521; Sv. Arrhenius, The Electrician 1888, 7. Sept., Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 5 (1890), S. 1, Ber. d. deutsch. chem. Ges, Bd. 24 (1891), S. 224; J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 23 (1890), S. 3591, S. 3582; J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 8 (1891), S. 188; St. J. Thugutt, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 26 (1893), S. 583;

Digitized by Google

Die elektrolytische Dissoziation ist nicht etwa als identisch zu betrachten mit dem Zerfall der Molekeln, wie sie beispielsweise beim Erwärmen von Chlorammonium beobachtet worden ist. Wie F. Kohlrausch[1]) bemerkt, braucht man auch nicht anzunehmen, dass der Dissoziationszustand, welcher für die elektrolytische Leitung massgebend ist, der gleiche ist, wie der, welcher durch den osmotischen Druck gemessen wird. Bei letzterem genügt es, dass Molekeln in einer beliebigen Weise in Theile zerfallen sind, um eine Abweichung von der Avogadro-van't Hoff'schen Regel (§ 19) zu erklären, bezw. jeder Zerfall bedingt eine Aenderung des osmotischen Drucks. Beide Arten der Dissoziation können aus derselben Ursache, nämlich dem Einfluss des Lösungsmittels, entspringen und dennoch ihren Erscheinungen und ihrer Grösse nach wohl zu unterscheiden sein. Direkte Vergleiche der aus den verschiedenen Bestimmungen, aus elektrischen einerseits und Bestimmungen des osmotischen Drucks, der Dampfspannung und des Gefrierpunktes andrerseits lassen auch nicht die Identität beider Dissoziationen erkennen.

Die Art der Dissoziation, welche für die elektrolytische Leitung in Betracht kommt, welche wir kurz elektrolytische Dissoziation nennen wollen, wird man sich in bestimmter Weise vorzustellen haben, welche durch die primäre Trennung der Elektrolyte durch den elektrischen Strom gegeben ist. Dabei müssen dieselben Anschauungen richtig sein, sobald die elektrolytische Zerlegung die nämliche ist, gleichgültig, ob der Elektrolyt in wässriger Lösung zerlegt wird, oder im geschmolzenen

---

A. Reichler, Bull. d. l. Soc. Chim., Bd. 7 (1892), S. 812; L Liebermann und St. Bugarsky, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 12 (1893), S. 188; J. H. van't Hoff und Reichert, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 2 (1888), S. 777; A. Schlamp, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 14 (1894), S. 273.

[1]) Wied. Ann., Bd. 50 (1893), S. 389.

Digitized by Google

Zustande oder auch als fester Körper. Die sich ergebenden Unterschiede können nur quantitativer, aber nicht qualitativer Natur sein.

Geht man von der Vorstellung von Grotthus (§ 24) aus, dass die Jonen der Elektrolyte sich in einem Zustande befinden, welcher als elektrische Ladung aufgefasst wird, und dass diese Jonen von den entgegengesetzt geladenen Elektroden angezogen werden, und auf diese Weise den Austausch der Elektrizität vollziehen, so wird man annehmen müssen, dass bei der elektrolytischen Dissoziation die Molekeln bereits in die Jonen zerfallen sind, welche an den Elektroden primär abgeschieden werden, und dass eben diese Jonen, sei es durch den Einfluss des Lösungsmittels, sei es durch den des Wärmezustandes, in den elektrisch geladenen Zustand gebracht worden sind. Dabei können die Molekeln des Elektrolyten sämmtlich in elektrisch geladene Jonen zerfallen sein oder nur theilweise.

Die Jonen werden, ebenso wie nach Clausius[1]) und Williamson[2]) die nicht dissoziirten Molekeln, regellos sich bewegen. Dabei werden Molekeln mit Molekeln und Molekeln mit freien Jonen zusammentreffen und einen Austausch der Bestandtheile erleiden. Sobald die Elektroden durch Verbindung mit einer Elektrizitätsquelle elektrisch geladen werden, wird die Bewegung der freien und gleichfalls elektrisch geladenen Jonen geregelt. Die positiv geladenen Jonen werden von der negativen Elektrode angezogen und umgekehrt. Einige Beispiele für die Art der elektrolytischen Dissoziation werden genügen. Wird $NaCl$ in wässriger Lösung oder in geschmolzenem Zustande, oder $CuSO_4$ oder H_2SO_4 elektrolytisch zerlegt, sodass sich an der negativen Elektrode primär Na oder Cu oder H abscheidet, an der positiven Elektrode Cl, SO_4 und

---

[1]) Poggend. Ann., Bd. 101 (1857), S. 338.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 77 (1857), S. 45.

Digitized by Google

wieder SO_4, so wird man annehmen müssen, dass bereits vor der Elektrolyse in dem Elektrolyten elektro-positive freie Jonen Na, bezw. Cu oder H und elektro-negative freie Jonen Cl, SO_4 und wieder SO_4 vorhanden waren.

Vergleicht man die Elektrolyse von Salzen eines Metalls, welches in verschiedenen Verbindungsreihen verschiedenwerthig auftreten kann, z. B. Cu in Cu_2Cl_2 und in $CuCl_2$, so wird erfahrungsgemäss an der Anode in beiden Fällen gleich viel Chlor frei, d. h. es wird in beiden Fällen in der gleichen Zeit dieselbe Anzahl der elektronegativ geladenen Jonen Cl nach der Anode hin angezogen. Die freien Jonen Cl müssen jede für sich den gleichen Ladezustand haben, folglich wird dem Cu-Jon einmal die einfache, das andere Mal die doppelte Ladung zukommen, wie einem Jon Cl, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Mit anderen Worten: Die Ladung der freien Jonen wird aus der elektrochemischen Molekel zu bestimmen sein, und sie muss für alle elektrochemischen Atome, d. h. für das Atom dividirt durch die Werthigkeitsziffer die gleiche sein, da ja gleichviel elektrochemische Molekeln durch dieselbe Elektrizitätsmenge zerlegt werden. Der gleiche Ladezustand äquivalenter freier Jonen folgt aus dem Faraday'schen Gesetz, oder umgekehrt, das Faraday'sche Gesetz, wenn man a priori die Ladung äquivalenter freier Jonen mit gleichen Elektrizitätsmengen annimmt.

Werden die elektrisch geladenen freien Jonen von den geladenen Elektroden angezogen und wandern zu letzteren hin, so treffen sie mit Molekeln des eventuellen Lösungsmittels, mit unzersetzten Molekeln des Elektrolyten und mit entgegengesetzt wandernden freien Jonen zusammen. Die Ladung der Elektroden würde den wandernden Jonen eine mit abnehmender Entfernung zunehmende Beschleunigung ertheilen, aber die Jonen verlieren bei dem Zusammenstoss mit anderen Jonen oder

Digitized by Google

mit Molekeln einen Theil ihrer lebendigen Kraft, welcher in Form von Wärme-Energie in dem Elektrolyten in Erscheinung tritt. Die Ohm-Joule'schen Verluste an Energie (§§ 23, 27) wären also eine Folge des Zusammenstosses der wandernden Jonen mit anderen Molekeln.

Da ein wanderndes Jon bei doppelt so langer Wegstrecke im Mittel mit doppelt so viel Molekeln anderer Art zusammentrifft, so ergiebt sich, dass der Energieverlust doppelt so gross sein wird, als bei der einfachen Wegstrecke u. s. f., d. h. die Anschauung ergiebt, dass der wahre Widerstand der Elektrolyte proportional der Länge l ist.

Andrerseits betrachten wir verschieden grosse Elektroden, welche sich in dem gleichen Ladezustande, mit gleicher Dichte befinden, bei gleicher Entfernung in demselben Elektrolyten. Bei doppelt so grosser Elektrode wird die doppelte Elektrizitätsmenge freier Jonen angezogen, als bei einfacher Grösse, und in Bewegung gesetzt, oder um die gleiche Menge geladener Jonen in Bewegung zu setzen, ist bei doppelt so grosser Elektrode nur die Ladung zur halben Dichte erforderlich, als bei einfacher Elektrode. Der wahre Widerstand ist umgekehrt proportional dem Querschnitt.

Dass der Widerstand auch von der chemischen Natur, der Temperatur und der Konzentration des Elektrolyten abhängig sein muss, also der spezifische Widerstand nicht für alle Elektrolyte der gleiche sein kann, ergiebt sich daraus, dass Jonen verschiedener Grösse und von verschiedener Masse mit Molekeln anderer Art und unter sich bei mit der Temperatur veränderlichen molekularen Abständen zusammentreffen.

Die Anschauung der elektrolytischen Dissociation und der Ladung der freien Jonen ist also im Einklang mit den Gesetzen der Stromleitung in Elektrolyten.

Dass ein Elektrolyt, als Ganzes betrachtet, ohne Stromzufuhr keine freie Ladung zeigt, ist selbstverständlich,

Digitized by Google

m =	0,01	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	8	10	20
KCl	—	0,503	0,509	0,507	5,512	0,512	—	0,514	—	—	0,516	0,514	—	—	—	—	—	—	—
	—	0,530	—	—	—	0,505	—	0,517	—	—	0,521	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaCl$	—	—	0,62	0,63	0,63	—	—	0,63	—	—	—	—	0,65	0,65	0,65	—	—	—	—
$LiCl$	—	—	0,68	0,70	0,72	—	—	0,73	0,74	—	0,74	—	0,75	—	—	0,77	—	—	—
$(NH_4)Cl$	—	—	—	0,508	—	—	—	0,514	—	0,514	—	—	0,517	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\,BaCl_2$	—	—	—	0,61	0,58	—	—	—	0,64	—	—	0,66	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\,CaCl_2$	—	—	0,61	0,68	—	—	—	—	0,69	—	—	—	—	0,725	—	0,75	0,77	0,79	—
$^1/_2\,MgCl_2$	—	—	—	0,68	0,68	—	—	—	0,71	—	—	—	—	—	0,75	—	0,81	—	—
$^1/_2\,MnCl_2$	—	0,682	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,762	—	—	—	—
$^2/_6\,Al_2Cl_6$	—	—	—	—	—	—	—	—	0,714	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^2/_6\,Fe_2Cl_6$	—	—	—	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	—	—	0,746	—	—	—	—
$^1/_2\,CdCl_2$	—	—	0,708	0,725	—	—	—	—	—	—	—	—	0,772	0,779	0,873	—	1,015	—	—
$^1/_2\,ZnCl_2$	—	—	0,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,08	—	—	—	—
KJ	—	0,492	—	—	—	—	—	—	0,511	0,512	0,512	—	—	—	—	—	—	—	—
NaJ	—	—	—	—	—	0,626	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\,CaJ_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,73
LiJ	0,68	0,70	0,69	—	—	0,70	—	0,72	—	0,71	—	—	0,72	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\,MgJ_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,77
$^1/_2\,ZnJ_2$	—	—	0,675	—	—	—	—	—	—	—	0,727	—	—	1,157	—	—	—	—	—
$^1/_2\,CdJ_2$	—	0,61	0,65	0,68	0,88	0,93	—	—	1,11	1,17	—	—	1,27	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	0,80	—	0,93	—	1,04	—	1,14	—	—	—	—	—	—	—	—
KBr	—	—	—	—	—	—	—	0,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,53	—
$AgCN$	—	—	—	—	—	0,47	—	—	—	—	—	—	—	—	0,457	—	—	—	—
KCN	—	—	—	—	0,47	—	—	—	—	—	0,457	—	—	—	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,50	—	0,49	—	—	0,49	—	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	0,61	0,61	0,61	—	—	—	—	—	—	0,60	—	0,59	—	—	—	—
$AgNO_3$	—	0,524	0,526	0,526	—	0,525	0,52	—	0,50	—	0,47	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,526	0,526	0,528	0,529	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

1/2 $Ca(NO_3)_2$	—	—	—	0,61	—	—	—	—	—	—	—	—	0,65	—	—	0,71	—	—	—
1/2 $Ba(NO_3)_2$	—	—	0,602	0,620	—	—	0,641	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$KClO_3$	—	—	—	0,46	—	0,445	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$KClO_4$	—	—	—	—	—	0,463	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,32	0,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,33	—	—	—	—
$NaC_2H_3O_2$	—	—	—	0,44	—	0,42	—	—	—	0,42	—	—	—	0,41	—	—	—	—	—
$AgC_2H_3O_2$	—	—	—	0,373	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 K_2SO_4	—	0,50	—	—	—	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 Na_2SO_4	—	—	—	—	—	0,63	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 Li_2SO_4	—	—	—	0,60	0,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 $ZnSO_4$	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,76	—	0,78	—	—	—	—
1/2 $CuSO_4$	—	—	—	0,64	0,65	0,65	—	0,68	0,70	0,72	0,73	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	0,64	0,65	0,68	0,68	0,69	0,71	0,73	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 $MgSO_4$	—	—	—	—	—	—	—	0,656	—	—	—	—	—	—	—	0,76	—	—	—
1/2 K_2CO_3	—	0,30	—	0,37	—	—	0,43	0,44	—	0,42	—	—	0,41	—	—	—	0,34	—	—
1/2 Na_2CO_3	—	—	—	0.48	0,52	—	—	—	0,55	—	—	—	0,53	—	—	—	—	—	—
1/2 Li_2CO_3	—	—	—	0,59	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 $K_2C_2O_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,44	—
1/2 K_2CrO_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,512	—	—	—	—	—	—
1/2 $HKCrO_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—
1/4 $Na_4P_2O_7$	—	—	—	0,645	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 $Na_2P_2O_6$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,57	—	—	—	—	—
KOH	—	—	—	0,74	0,73	—	—	0,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaOH$	—	—	—	0,84	—	0,80	—	—	0,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$LiOH$	—	—	—	—	0,85	—	0,87	—	—	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl	0,21	—	—	0,21	0,17	0,16	—	0,17	—	—	—	0,19	—	—	—	—	0,32	—	—
HBr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,178	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HJ	—	—	—	—	—	—	0,258	—	—	0,201	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HJO_3	—	—	—	—	—	—	0,102	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 H_2SO_4	—	—	—	0,21	0,21	—	—	—	0,17	—	0,19	—	0,18	0,18	—	—	—	0,27	0,40
1/2 Ag_2SO_4	—	0,554	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

da immer gleich viel entgegengesetzt geladene Jonen regellos sich durch einander bewegen, im Mittel also die Ladungen nach aussen hin nicht wirksam werden können.

29. Wanderung der Jonen.

Schon Pouillet[1]) und Magnus[2]) beobachteten, dass mit der Elektrolyse Konzentrationsänderungen des Elektrolyten verknüpft sind. Diese Aenderungen sind eingehender von Hittdorf[3]) studirt und durch Wiedemann[4]), Kirmis[5]), Weiske[6]), Kuschel[7]), Bein[8]), Lenz[9]) und Löb und Nernst[10]) ergänzt worden.

Die Jonen sind zwar auf gleiche Aequivalente bezogen, mit gleichen Elektrizitätsmengen geladen und werden mithin von den elektrisch geladenen Elektroden mit gleicher Kraft angezogen, bewegen sich aber in der Lösung mit verschiedenen Geschwindigkeiten, da sie infolge ihrer verschiedenen Grösse und Masse verschieden grosse Reibungswiderstände seitens der Molekeln des Lösungsmittels und der nicht von den Elektroden angezogenen undissociirten Molekeln des Elektrolyten erfahren. Sind die Lösungen sehr verdünnt, so kann man von dem Zusammenstoss der wandernden Jonen absehen, und die Geschwindigkeit der Jonen ist dann nur bedingt durch die Reibung an den Molekeln des Lösungsmittels.

---

1) Compt. rend., Bd. 20 (1835), S. 1544, auch Pogg. Ann., Bd. 65.

2) Poggend. Ann., Bd. 102 (1857), S. 47.

3) Poggend. Ann., Bd. 89, S. 177, Bd. 98, S. 1; Bd. 103, S. 1, Bd. 106, S. 337 und S. 513.

4) Poggend. Ann., Bd. 99 (1886), S. 177.

5) Wied. Ann., Bd. 4 (1878), S. 503.

6) Weiske, Poggend. Annal., Bd. 103, 1858), S. 466.

7) Wied. Ann., Bd. 13 (1881), S. 289.

8) Wied. Ann., Bd. 46 (1892), S. 29.

9) Mém. d. Acad. d. St. Petersburg, Bd. 30 (1882).

10) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 2 (1888), S. 956.

Digitized by Google

Bezeichnet *n* die Theile eines Aequivalents für das eine Jon, um welches sich die Gesammtmenge dieses Jons an der betreffenden Elektrode vermehrt hat, z. B. für das Anion, während ein Aequivalent elektrisch ausgeschieden ist, so heisst *n* die Ueberführungszahl dieses Jons. Da beide Jonen zusammen ein Aequivalent der zerlegten Substanz ergeben, so ist die Ueberführungszahl für das andere Jon $1 - n$. Wie aus Vorigem hervorgeht, ist die Ueberführungszahl von der Konzentration und der Temperatur der Lösung abhängig.

Nach einer Zusammenstellung von F. Kohlrausch[1]) und den oben genannten Beobachtern sind in Tabelle auf S. 72 u. 73 die Ueberführungszahlen für das Anion von Lösungen verschiedener Konzentration bei mittlerer Temperatur gegeben. Es bedeutet darin *m* die Anzahl der im Liter Lösung befindlichen Aequivalente.

Die Beobachtungen sind bei verschiedenen Temperaturen angestellt, welche zwischen etwa 4 Grad und 20 Grad liegen. Bisweilen etwas abweichende Zahlen hat Bein[2]) gefunden, welcher den Einfluss der Temperatur auf die relative Wanderung der Jonen untersuchte..

Elektr.	Temp. t_1	*n* für Anion	Temp. t_2	*n* für Anion	Elektr.	Temp. t_1	*n* für Anion	Temp. t_2	*n* für Anion
$NaCl$	20°	0,608 (Bein)	95°	0,551	$CdCl_2$	20°	0,570 (Bein)	96°	0,570
		0,630 (Hittd.)					0,725 (Hittd.)		
		0,680 (Weiske)					0,552 (Wershov.)		
KCl	20°	0,496 (Bein)	74°	0,509	CdJ_2	20°	0,640 (Bein)	75°	0,600
		0,506 (Hittd.)					0,640 (Hittd.)		
$CaCl_2$	20°	0,602 (Bein)	95°	0,549			0,557 (Wershov.)		
		0,683 (Hittd.)			$CuSO_4$	15°	0,638 (Bein)	75°	0,622
		0,683 (Weiske)					0,642 (Hittd.)		
$BaCl_2$	20°	0,580 (Bein)	80°	0,572	$AgNO_3$	10°	0,530 (Bein)	90°	0,510
		0,620 (Hittd.)					0,526 (Hittd.)		
		0,540 (Weiske)							

[1]) Wied. Ann., Bd. 50 (1893), S. 385.
[2]) Wied. Ann., Bd. 46 (1892) S. 29.

Digitized by Google

Der Einfluss der sich verschiebenden Konzentration während der Elektrolyse macht sich in der Praxis in mannigfacher Weise bemerkbar. Es genügt, auf die von Kirmis[1]) und Behn[2]) näher studirte Streifenbildung an Metallniederschlägen hinzuweisen.

30. Molekulares Leitvermögen.

Dividirt man das Leitvermögen $\frac{1}{a}$ (§ 27) bei irgend einer Konzentration durch die Anzahl der in der Volumeneinheit gelösten Aequivalente, so erhält man die Leitung, welche einem Aequivalent bei der gegebenen Konzentration zukommt, das sog. molekulare Leitvermögen. Man kann letzteres auch so definiren: es ist der reziproke Werth des Widerstandes von soviel Litern der Lösung, welche gerade ein Aequivalentgewicht enthalten, wenn der Abstand der Elektroden 1 (1 dcm) beträgt. Wir bezeichnen das molekulare Leitvermögen mit λ. Ist m der Molekulargehalt im Liter, so enthalten $\frac{1}{m}$ Liter 1 Aequivalent, und es ist

$$\lambda = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{a}.$$

Nachstehende Tabelle auf S. 77 u. 78 ist nach F. Kohlrausch[3]) umgerechnet.

F. Kohlrausch[4]) findet, dass sich das molekulare Leitvermögen λ sehr nahe darstellen lässt durch die Formel:

$$\lambda = A - B m^{\frac{1}{3}}.$$

Es ist darin $A = \lambda_\infty$, wenn λ_∞ den Grenzwerth bedeutet, welchem das molekulare Leitvermögen mit wachsender

---

[1]) Poggend. Ann., Bd. 158 (1876), S. 121.
[2]) Wied. Ann., Bd. 51 (1894), S. 105.
[3]) Wied. Ann., Bd. 26 (1885), S. 161.
[4]) Wied. Ann., Bd. 50 (1893), S. 385.

Digitized by Google

m	KCl	$(NH_4)Cl$	$NaCl$	$LiCl$	$^1/_2 BaCl_2$	$^1/_2 ZnCl_2$	KJ
0,00001	1,292	1,281	1,089	1,026	1,214	1,101	1,283
0,00002	1,293	1,285	1,093	1,016	1,216	1,100	1,292
0,00006	1,288	1,291	1,092	1,006	1,205	1,096	1,292
0,0001	1,285	1,285	1,094	1,004	1,198	1,094	1,292
0,0002	1,285	1,280	1,081	0,996	1,185	1,083	1,290
0,0006	1,273	1,271	1,077	0,984	1,169	1,067	1,285
0,001	1,267	1,264	1,071	0,979	1,157	1,055	1,279
0,002	1,259	1,254	1,059	0,968	1,139	1,040	1,271
0,006	1,236	1,230	1,037	0,946	1,096	1,000	1,250
0,01	1,219	1,214	1,023	0,929	1,069	0,972	1,235
0,03	1,175	1,168	0,977	0,886	1,000	0,915	1,195
0,05	1,148	1,146	0,954	0,861	0,961	0,869	1,169
0,1	1,112	1,100	0,922	0,824	0,918	0,817	1,137
0,5	0,999	1,006	0,804	0,702	0,771	0,639	1,058
1	0,977	0,965	0,783	0,628	0,699	0,549	1,029
3	0,879	0,877	0,274	0,448	0,517	0,298	0,957
5	—	0,799	0,423	0,322	—	0,191	0,820
10	—	—	—	0,112	—	0,064	—

m	KNO_3	$NaNO_3$	$AgNO_3$	$^1/_2 Ba(NO_3)_2$	KOH	$^1/_2 K_2CO_3$	$^1/_2 Na_2CO_3$	$^1/_3 K_3PO_4$
0,00001	1,291	1,036	1,148	1,181	0,794	0,920	0,740	0,429
0,00002	1,272	1,033	1,141	1,181	0,909	0,938	0,761	0,452
0,00006	1,296	1,031	1,145	1,168	1,566	0,974	0,840	0,795
0,0001	1,283	1,036	1,146	1,164	1,790	1,058	0,929	0,890
0,0002	1,273	1,025	1,145	1,152	2,008	1,200	1,051	0,978
0,0006	1,264	1,015	1,134	1,134	2,207	1,298	1,111	1,038
0,001	1,254	1,011	1,133	1,119	2,244	1,297	1,100	1,029
0,002	1,247	1,001	1,122	1,089	2,274	1,275	1,169	1,006
0,006	1,212	0,979	1,098	1,043	2,275	1,302	1,017	0,922
0,01	1,194	0,965	1,082	1,012	2,258	1,151	0,956	0,840
0,03	1,132	0,932	1,027	0,925	2,211	1,050	0,849	0,660
0,05	1,102	0,919	0,994	0,881	2,171	1,003	0,798	0,574
0,1	1,044	0,865	0,941	0,802	2,112	0,934	0,725	0,457
0,5	0,892	0,735	0,774	0,565	1,957	0,774	0,627	0,266
1	0,800	0,655	0,673	—	1,825	0,701	0,453	0,213
3	0,609	0,458	0,476	—	1,396	0,552	0,270	0,180
5	—	—	0,373	—	1,053	0,428	—	0,170
10	—	—	—	—	0,450	0,179	—	0,157

Digitized by Google

m	$NaOH$	$C_2H_4O_2$	NH_3	$KClO_3$	$KC_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$\frac{1}{2}Li_2SO_4$
0,00001	0,138	1,386	0,597	1,213	0,997	1,357	1,120	1,007
0,00002	0,372	1,411	0,744	1,207	1,001	1,348	1,122	1,008
0,00006	0,860	1,204	0,730	1,198	0,993	1,336	1,103	1,008
0,0001	1,138	1,058	0,648	1,194	0,992	1,331	1,099	1,003
0,0002	1,521	0,846	0,532	1,195	0,991	1,319	1,091	0,995
0,0006	1,867	0,500	0,351	1,176	0,981	1,296	1,072	0,976
0,001	1,924	0,703	0,276	1,168	0,977	1,283	1,061	0,963
0,002	1,976	0,301	0,202	1,158	0,971	1,253	1,051	0,940
0,006	1,996	0,181	0,121	1,136	0,947	1,202	0,991	0,897
0,01	1,986	0,140	0,098	1,119	0,934	1,165	0,964	0,869
0,03	1,914	0,085	0,053	1,069	0,894	1,071	0,881	0,788
0,05	1,847	0,066	0,046	1,037	0,872	1,020	0,836	0,745
0,1	1,807	0,076	0,033	0,985	0,834	0,954	0,780	0,677
0,5	1,731	0,020	0,013	0,849	0,713	0,782	0,595	0,504
1	1,584	0,013	0,009	—	0,630	0,714	0,505	0,409
3	1,070	0,0055	0,0035	—	0,403	—	0,399	0,305
5	0,693	0,0028	0,0026	—	0,255	—	$m = 2$	
10	0,201	0,0053	0,0053	—	0,031	—		

m	$\frac{1}{2}MgSO_4$	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	$\frac{1}{2}CuSO_4$	HCl	HNO_3	$\frac{1}{2}H_2SO_4$
0,00001	1,122	1,128	1,154	1,331	1,216	1,501
0,00002	1,118	1,113	1,152	2,190	2,020	2,210
0,00006	1,099	1,097	1,142	3,154	3,042	3,111
0,0001	1,087	1,088	1,127	3,371	3,288	3,313
0,0002	1,078	1,066	1,104	3,550	3,487	3,488
0,0006	1,026	1,011	1,058	3,650	3,625	3,552
0,001	0,993	0,977	1,008	3,672	3,654	3,526
0,002	0,936	0,916	0,928	3,672	3,675	3,442
0,006	0,822	0,791	0,786	3,665	3,635	3,190
0,01	0,761	0,728	0,717	3,633	3,609	3,034
0,03	0,624	0,591	0,575	3,579	3,538	2,832
0,05	0,568	0,532	0,511	3,540	3,491	2,491
0,1	0,506	0,459	0,451	3,446	3,428	2,216
0,5	0,351	0,321	0,306	3,206	3,180	2,015
1	0,287	0,265	0,256	2,955	2,944	1,936
3	0,160	0,155	0,159	2,136	2,203	1,654
5	0,087	0,087	—	1,508	1,511	1,352
10	—	—	—	0,638	0,648	0,701

Digitized by Google

Verdünnung zustrebt, $m^{\frac{1}{3}}$ die lineare Konzentration und B der Hinderungsfaktor für die Verschiebung der Jonen.

Man vergleiche ferner: G. Vincentini[1]), W. Ostwald[2]), Konowalow[3]) für organische Substanzen und Sack[4]) für das Maximum der Leitfähigkeit von $CuSO_4$.

31. Unabhängige Wanderung der Jonen.

Da die Jonen durch die Anziehung der geladenen Elektroden durch den Elektrolyten hindurch wandern und einen Theil ihrer Bewegungsenergie bei dem Zusammenstoss mit anderen Molekeln oder Jonen in Form von Ohm-Joule'scher Wärmeenergie verlieren (§§ 28 und 29), so muss sich ein stationärer Zustand herausbilden, in welchem die Jonen bei bestimmter Ladung und bestimmtem Abstand der Elektroden eine ganz bestimmte Geschwindigkeit besitzen. Dieser stationäre Zustand stellt sich erfahrungsgemäss sehr bald ein. G. Wiedemann[5]) machte darauf aufmerksam, dass die den Jonen ertheilte Geschwindigkeit umgekehrt proportional den Massen derselben sein müsse, da ja die der elektrochemischen Molekel zukommende Ladung für alle Stoffe gleich sein solle; ausserdem aber hänge die Geschwindigkeit auch noch von den Reibungswiderständen, d. h. von der Zahl, der Masse, dem Molekularabstande und dem Inhalt an kinetischer Energie (Wärmebewegung) der mit den Jonen zusammenstossenden Fremdkörper, ab. F. Kohlrausch[6]) war es vorbehalten, eine einfache

---

[1]) Atti della Acc. di Torino, Bd. 20 (1885); Beibl. z. d. Ann., Bd. 9, S. 677.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 1 (1887), S. 74 u. S. 97.

[3]) Wied. Ann , Bd. 49 (1883), S. 733.

[4]) Wied. Ann., Bd. 43 (1891), S. 212.

[5]) Galvanismus, 2. Aufl., Bd. 2 (1), 1870, S. 432.

[6]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann., Bd. 159 (1876), S. 272; Wied. Ann., Bd. 6 (1879), S. 160; Bd. 26 (1885), S. 161; vergl. auch

Digitized by Google

Beziehung zwischen den Ueberführungszahlen und dem molekularen Leitvermögen aufzudecken, welches, auf sehr verdünnte Lösungen angewendet, das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen heisst.

Denkt man sich zwischen zwei Elektroden, deren Abstand 1 (1 Dezimeter) ist, soviel von der Lösung eines Elektrolyten gebracht, dass in dem erhaltenen Volumen gerade eine elektrochemische Grammolekel von dem Gewicht $\frac{M}{\nu}$ (§ 25) gelöst ist, so ist das Leitvermögen dieses Volumens, nicht zu verwechseln mit der spezifischen Leitfähigkeit $\frac{1}{a}$ (§ 27), gleich dem der gegebenen Konzentration entsprechenden molekularen Leitvermögen λ, und der Widerstand ist $\frac{1}{\lambda}$. Ist die Stromstärke in irgend einem Elektrolyten 1 Amp., so wird in einer Sekunde 1 elektrochemisches Aequivalent von jedem Jon abgeschieden. Für den einwerthigen Wasserstoff, dessen Atomgewicht = 1 ist, ist die abgeschiedene Menge (§ 25) 0,010411 mgr oder 0,000010411 grm. Die Ladung eines Grammäquivalentes der beiden Jonen muss also sein $\pm \frac{1}{0{,}000010411}$ Coulb.

Bezeichnet u die Geschwindigkeit des elektropositiven Jons und v diejenige für das elektronegative, so werden in der Zeit dt durch die beiden Jonen die Elektrizitätsmengen fortgeführt:

$$\frac{1}{0{,}000010411}\, u\, dt \text{ bezw. } \frac{1}{0{,}000010411}\, v\, dt.$$

Budde, Pogg. Ann., Bd. 156 (1875), S. 618; Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 1 (1887), S. 74 u. S. 97; Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 2 (1888), S. 840; Riecke, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 6 (1890), S. 564; Dampier Wetham, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 11 (1893).

Digitized by Google

Die Summe der beiden durch den Elektrolyten transportirten Elektrizitätsmengen, dividirt durch die Zeit dt, muss die Stromstärke i ergeben, d. h.

$$i = \frac{1}{0{,}000010411}\,(u + v).$$

Ist ferner Δ die ausschliesslich auf den Transport der Jonen (Ohm-Jaule'sche Wärmearbeit) verbrauchte elektromotorische Kraft, welche den Geschwindigkeiten u und v entspricht, so ist

$$\Delta = iw$$

oder da hier $w = \frac{1}{\lambda}$ ist, so wird

$$\Delta = \frac{i}{\lambda}.$$

Lässt man $\Delta = 1$ werden, so bedeuten u und v die Geschwindigkeiten, welche dieser Spannung 1 zwischen den Elektroden für Wärmearbeit entsprechen. Es wird dann

$$1 = \frac{i}{\lambda} \text{ oder } i = \lambda.$$

Setzt man die beiden Werthe von i gleich, so erhält man:

$$\lambda = \frac{1}{0{,}000010411}\,(u + v).$$

Wenn andererseits n die Ueberführungszahl für das elektronegative Jon und $1 - n$ für das elektropositive Jon ist, so ist nach Hittorf:

$$n = \frac{v}{u + v} \text{ und } 1 - n = \frac{u}{u + v},$$

folglich ist

$$v = w \cdot 0{,}000010411\,\lambda \text{ und } u = (1 - n)\,0{,}000010411\,\lambda.$$

Mit zunehmender Verdünnung der Lösung nimmt der Einfluss der gelösten, eventuell auch suspendirter, Substanzen auf die Geschwindigkeit ab, sodass man bei sehr verdünnten Lösungen nur noch den Einfluss des

Digitized by Google

Lösungsmittels zu berücksichtigen hat. Der Grenzwerth welchem das molekulare Leitvermögen mit zunehmender Verdünnung zustrebt, sei wieder bezeichnet mit λ_∞ und der zugehörige Werth der Ueberführungszahl mit n_∞. Es wird dann

$$v_\infty = n_\infty \cdot 0{,}000010411\ \lambda_\infty \text{ und } u_\infty = (1 - n_\infty)\, 0{,}000010411\ \lambda_\infty .$$

Berechnet man für einige Elektrolyten v_∞ und u_∞, so erhält man, nahezu übereinstimmende Werthe für jedes der verschiedenen Jonen. Den Mittelwerth aus diesen so gefundenen Geschwindigkeiten benutzt man, um den Grenzwerth λ_∞ für anders zusammengesetzte Elektrolyte aus der Ueberführungszahl n_∞ zu berechnen. F. Kohlrausch u. A. (vergl. Anm. 6 auf S. 79) haben aus einigen Salzen die Geschwindigkeiten u_∞ und v_∞ berechnet und daraus rückwärts aus den Ueberführungszahlen die molekularen Leitfähigkeiten oder umgekehrt für andere Salze berechnet und befriedigende Uebereinstimmung erhalten. Bei Benutzung der dort angegebenen Daten ist aber zu berücksichtigen, dass die Leitfähigkeit auf Quecksilber von 0 Grad bezogen ist, und dass die Einheiten für den Querschnitt ein Quadratmillimeter, für die Länge ein Meter ist.

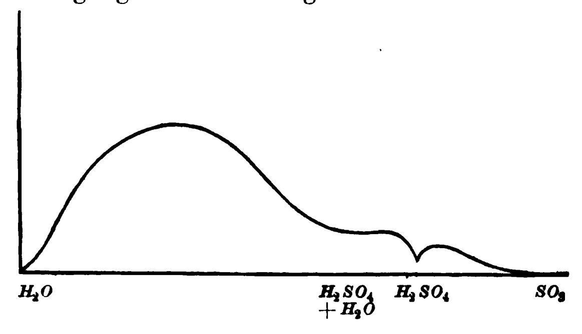
Wie man aus der Ueberführungszahl und dem molekularen Leitvermögen für irgend eine Konzentration der Lösung die Geschwindigkeiten der Jonen berechnen kann, so kann man auch die Kraft berechnen, welche auf ein Gramm-Aequivalent wirken muss, um es in der Lösung mit einer gegebenen Geschwindigkeit zu verschieben, da die Arbeit der Verschiebung berechnet werden kann. Von grosser praktischer Bedeutung dürfte diese Rechnung nicht sein; dagegen ist die Kenntniss des Grenzwerthes λ_∞, entweder direkt bestimmt, wobei sich bei den starken Verdünnungen leicht Fehler einschleichen, oder aus n_∞ und u_∞ bezw. v_∞ berechnet, für die Beurtheilung des Dissoziationszustandes des Elektrolyten von Werth.

Digitized by Google

An Beobachtungsmaterial ist hier noch zu nennen, die Arbeit von Bredig[1]) über die Leitfähigkeit und Jonenbeweglichkeit organischer Salze.

Einen eigenthümlichen Verlauf zeigt die in nachstehender Figur dargestellte molekulare Leitfähigkeit der Schwefelsäure bei verschiedenen Konzentrationen. Er hängt, wie F. Kohlrausch[2]) zeigt, mit verschiedenen Hydratbildungen zusammen. Die Maxima des Widerstandes fallen zusammen mit den Maximis der Erstarrungstemperatur.

Da bei stark verdünnten Säuren und Basen geringe Verunreinigungen des Lösungsmittels leicht Reaktionen



hervorrufen können, welche die molekulare Leitfähigkeit der ersteren leicht überdecken können, so giebt Kohlrausch mit Vorbehalt aus den rückwärtigen Verlängerungen der Curven bei wechselnder Konzentration folgende Grenzwerthe an, umgerechnet in Ohm, Quadratdezimeter und Dezimeter:

	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	HCl	HNO_3	$\frac{1}{3}H_3PO_4$	KOH	$NaOH$
$\lambda_\infty =$	3,93	3,72	3,72	1,28	2,34	2,13

	$\frac{1}{2}K_2CO_3$	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$
$\lambda_\infty =$	1,49	1,28

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 13 (1894), S. 191.

[2]) Poggend. Ann., Jubelband (1876), S. 274 und Wied. Ann., Bd. 100 (1885), S. 161.

Digitized by Google

Eine praktische Konsequenz aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen soll noch kurz angedeutet werden. Wenn etwa bei einem galvanoplastischen Prozess, bei welchem kräftige Lösungen angewendet werden, ein Auskrystallisiren des Elektrolyten an den Elektroden vermieden werden soll, welches durch die Konzentrationsänderung bewirkt werden kann, so ist die Lauge entgegen der grösseren Jonengeschwindigkeit zu bewegen, und zwar mindestens mit der Differenz der Jonengeschwindigkeiten.

32. Der Dissoziationszustand der Elektrolyte[1]**.**

Da die Dissoziation in wässrigen Lösungen und die Ladung der Jonen durch den Einfluss des Lösungsmittels bewirkt werden soll, so kann man annehmen, dass der Zerfall der Molekeln in Jonen um so weiter fortschreitet, je mehr von dem Lösungsmittel im Verhältniss zu dem gelösten Elektrolyten vorhanden ist. In sehr verdünnten Lösungen werden die gelösten Molekeln alle dissoziirt sein.

Bezeichnet für irgend eine Konzentration des Elektrolyten m die Anzahl der überhaupt in die Lösung gebrachten Molekeln, etwa wie früher als Molekulargewichte, bezogen auf die Volumeinheit eines Liters und m_0 die Anzahl der von diesen gelösten Molekeln in Jonen zerfallenen, so nennen wir das Verhältniss

$$d = \frac{m_0}{m}$$

den Dissoziationsgrad des Elektrolyten bei der gegegebenen Konzentration.

In sehr verdünnten Lösungen wird $m_0 = m$, also

$$d = 1.$$

Wenn man aus dem molekularen Leitvermögen λ einen Schluss auf den Dissoziationsgrad ziehen will, so

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 2 (1888), S. 36; ebenda Bd. 11 (1893), S. 521; Sv. Arrhenius, ebenda Bd. 5 (1890), S. 1.

Digitized by Google

muss man voraussetzen, dass das Lösungsmittel, das Wasser, nicht selbst dissoziirt ist und an der elektrolytischen Leitung Theil nimmt, oder dass doch wenigstens die Dissoziation des Wassers praktisch zu vernachlässigen ist. Ostwald[1]) berechnet aus den Messungen von F. Kohlrausch an sehr reinem Wasser, dass 1 Liter Wasser bei einem Dezimeter Elektrodenabstand nur eine Leitfähigkeit von 0,0027 besitzt, dass also erst in zwei Millionen Litern ungefähr 1 grm H und 16,96 grm Hydroxylionen HO vorhanden sein können.

Will man die Leitfähigkeit $\frac{1}{a}$ ohne die Leitung des Wassers zur Berechnung der molekularen Leitfähigkeit benützen, so hat man 0,0027 von dem direkt gemessenen $\frac{1}{a}$ abzuziehen.

Wenn die elektrolytische Leitung der Lösung nur durch die Ladung der durch Dissoziation entstandenen freien Jonen bewirkt werden soll, so muss in einer Lösung, welche eine Grammolekel gelöst enthält, das Leitvermögen der Anzahl der dissociirten Molekeln proportional sein. Bei verdünnten Lösungen kommt für die Reibung nur diejenige der Molekeln des Lösungsmittels in Betracht. Da allgemein für Lösungen

$$\lambda = c \cdot d$$

sein soll, wo c den Reibungsfaktor darstellt, so wird für verdünnte Lösungen, bei denen $d = 1$ ist:

$$\lambda_\infty = c.$$

Die Reibung der Jonen ist in λ bereits enthalten.

Mithin wird der Dissoziationsgrad

$$d = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung (§ 20) soll ferner der chemische Gleichgewichtszustand

[1]) Zeitschr. f, physik. Chem., Bd. 11 (1893), S. 521.

Digitized by Google

zwischen Körpern von der Konzentration $c_1\, c_2 \ldots$ einerseits und $c_1'\, c_2' \ldots$ andrerseits dadurch definirt sein, dass

$$\frac{c'_1\, c'_2 \ldots}{c_1\, c_2 \ldots} = K \text{ ist,}$$

worin K eine von der Konzentration unabhängige Konstante ist.

In der Lösung ist nun die Konzentration des elektropositiven freien Jones m_0, und ebenso ist m_0 die Konzentration des elektronegativen Jons, während diejenige für die nicht dissoziirten Molekeln $m - m_0$ ist. Da nun sowohl freie Jonen zu geschlossenen Molekeln zusammentreten, als auch geschlossene Molekeln sich spalten können, so wird die Bedingung des Gleichgewichts:

$$\frac{m_0 \cdot m_0}{m - m_0} = \frac{m^2_0}{m - m_0} = K.$$

Es heisst K die Dissoziationskonstante des Elektrolyten. Unsere Definitionsgleichung $d = \frac{m_0}{m}$ können wir auch schreiben:

$$m_0 = d \cdot m.$$

Setzen wir diesen Werth in obigem Ausdruck für K ein, so wird

$$K = \frac{m \cdot d^2}{1 - d}$$

oder unter Berücksichtigung des Werthes $d = \frac{\lambda}{\lambda \infty}$:

$$K = m \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda \infty (\lambda \infty - \lambda)}.$$

Bedeutet C die Anzahl der Grammäquivalente, welche in einem Volumen V gelöst sind, so ist $m = \frac{C}{V}$, und es wird:

$$K = \frac{C}{V} \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda \infty (\lambda \infty - \lambda)}.$$

Digitized by Google

Benutzt man die Kohlrausch'sche Formel für λ (§ 30)

$$\lambda = \lambda_\infty - B m^{\frac{1}{3}}, \text{ so wird}$$

$$K = m^{\frac{2}{3}} \frac{\left(\lambda_\infty - B m^{\frac{1}{3}}\right)^2}{\lambda_\infty B} \text{ oder}$$

$$= m\left(\frac{\lambda_\infty}{B m^{\frac{1}{3}}} + \frac{B m^{\frac{1}{3}}}{\lambda_\infty} - 2\right).$$

33. Elektrolyse in Lösungsgemischen.

Geht ein Strom von der Stärke i durch eine Lösung, welche gleichzeitig mehrere Elektrolyte enthält, so vertheilt sich der Strom auf die einzelnen Elektrolyte, und in jedem findet primär die Zerlegung von Jonen statt, als ob die anderen Elektrolyte nicht vorhanden wären, sofern man für den einzelnen Elektrolyt nur den ihm zukommenden Stromantheil betrachtet. Auf die einzelnen Elektrolyte mögen die Stromantheile $i_1\ i_2 \ldots$ entfallen und sich die elektrochemischen Aequivalente $g_1\ g_2 \ldots$ beziehen. Es ist dann

$$i = i_1 + i_2 + \ldots$$

und die ausgeschiedenen, bezw. zersetzten Mengen werden:

$$G_1 = g_1 \int_{t_0}^{t_1} i_1\, dt,$$

$$G_2 = g_2 \int_{t_0}^{t_2} i_2\, dt.$$

. . . .

Das Verhältniss, in welchem die einzelnen Stromantheile zu einander stehen, ist aber bekannt, sobald man die Leitfähigkeiten der einzelnen Elektrolyte kennt. Wie Hittorf[1]) und Buff[2]) auch experimentell bestätigt haben, vertheilt sich der Strom zwischen den einzelnen Elektro-

[1]) Pogg. Ann., Bd. 103 (1858), S. 48.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 105 (1858), S. 156.

Digitized by Google

lyten nach ihrem Leitvermögen. Es steht dem nicht im Wege, dass Houllevigue[1]) beobachtet hat, dass bei der Elektrolyse von Gemischen von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ die Gewichtsmengen nicht in konstantem Verhältniss stehen, sondern Funktionen der Stromdichte sind, da Zn auf Cu chemisch reagirt und infolge dieses sekundären Vorganges mehr Cu ausfällt, als der Leitfähigkeit von $CuSO_4$ entspricht. Soll in elektrochemische Vorgänge Klarheit kommen und nicht nur nach empirischen Regeln verfahren werden, so muss zuerst das primäre Ergebniss gesucht und dann die sekundären Einflüsse in Rechnung gestellt werden. Die elektrochemische Praxis bietet eine Fülle von Prozessen, bei denen, theils absichtlich, theils im Verlaufe des Elektrolyse mit Lösungsgemischen gearbeitet wird. Es braucht nur an die Raffination des Kupfers und den schädlichen Einfluss des Arsens erinnert zu werden, wenn verhältnissmässig geringe Mengen von letzterem mit ausgeschieden werden u. s. w.

Bezeichnen $\frac{1}{a_1} \frac{1}{a_2} \ldots$ die Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten des Lösungsgemisches, so wird

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\frac{1}{a_1}}{\frac{1}{a_2}}; \quad \frac{i_1}{i_3} = \frac{\frac{1}{a_1}}{\frac{1}{a_3}} \ldots$$

Aus der elektrolytischen Dissoziation kann man die Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten, und natürlich auch die des ganzen Gemisches berechnen. Bedeuten $\lambda'_1 \lambda'_2 \ldots$ die molekularen Leitvermögen der Komponenten in der Mischung und V' das Volumen der letzteren, so sind die Leitfähigkeiten:

$$\frac{1}{a_1} = \frac{\lambda'_1}{V'}; \quad \frac{1}{a_2} = \frac{\lambda'_2}{V'} \ldots\ldots$$

---

[1]) Ann. d. chim. et de phys., Bd. 2 (1894), S. 351.

Digitized by Google

Wir folgen einem Gedankengang von Sv. Arrhenius[1]) über den Rückgang der Dissoziation beim Zusatz eines Elektrolyten, indem wir uns zunächst auf den einfachen Fall beschränken, dass die Lösung zwei Elektrolyte enthält, welche ein gemeinsames Jon haben und nicht auf einander chemisch einwirken können. Werden von dem einen Elektrolyten C_1 Grammäquivalente in einem Volumen Wasser V_0 gelöst, so mag das Volumen der Lösung V_1 sein. Die Konzentration des Elektrolyten ist dann $m_1 = \frac{C_1}{V_1}$, und man kann für dieselbe aus dem molekularen Leitvermögen λ_1 und $\lambda_{1\infty}$ die Dissoziationskonstante berechnen:

$$K_1 = m_1 \frac{\lambda^2{}_1}{\lambda_{1\infty}(\lambda_{1\infty} - \lambda_1)}.$$

Analog gilt für C_2 Grammäquivalente des zweiten Elektrolyten, welcher in dem gleichen Volumen V_0 gelöst wird, $m_2 = \frac{C_2}{V_2}$ und

$$K_2 = m_2 \frac{\lambda^2{}_2}{\lambda_{2\infty}(\lambda_{2\infty} - \lambda_2)}.$$

Statt nun die beiden Elektrolyte in je einem Volumen Wasser V_0 zu lösen, denken wir uns zuerst in V_0 den Elektrolyten mit dem Index 1 gelöst zu dem Volumen V_1 und dann den zwei Elektrolyten mit dem Index 2 hinzugefügt, wobei das Volumen in V' übergehen möge.

Da aus dem zweiten Elektrolyten neue gespaltene Jonen zu den schon vorhandenen hinzukommen, so wird die Konzentration des gemeinsamen Jons erhöht. Nach dem Massenwirkungsgesetz, aus welchem auch die Dissoziationskonstante abgeleitet wurde, muss die Dissoziation des Elektrolyten 1 zurückgehen.

---

[1]) **Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 2 (1888), S. 284.**

Digitized by Google

Bezeichnet m_{o1} die Konzentration der dissoziirten Molekeln aus dem Elektrolyten 1 und m_{o2} diejenige aus dem Elektrolyten 2, so wird $m_{o1} + m_{o2}$ die Konzentration des gemeinsamen Jons aus beiden Elektrolyten; das nicht gemeinsame Jon aus dem ersten Elektrolyten ist dagegen m_{o1}. Die nicht dissoziirten Molekeln des Elektrolyten 1 haben die Konzentration $\frac{C_1 - m'_o V^1}{V'}$. Mithin wird nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_1 = \frac{(m_{o1} + m_{o2})\, m_{o1}}{\frac{C_1 - m_{o1} V'}{V'}}.$$

Der Dissoziationsgrad des ersten Elektrolyten wird nach der Hinzufügung des zweiten

$$d'_1 = \frac{m_{o1} V'}{C_1}$$

und der des zweiten:

$$d'_2 = \frac{m_{o2} V'}{C_2}$$

oder $m_{o1} = \frac{C_1}{v'} d'_1$ und $m_{o2} = \frac{C_2}{v'} d'_2$.

Sind λ'_1 und λ'_2 die den Dissoziationsgraden d'_1 und d'_2 entsprechenden molekularen Leitvermögen der beiden Elektrolyte, so wird:

$$d'_1 = \frac{\lambda'_1}{\lambda_{1\infty}} \text{ und } d'_2 = \frac{\lambda'_2}{\lambda_{2\infty}}.$$

also $m_{o1} = \frac{C_1}{V'} \frac{\lambda'_1}{\lambda_{1\infty}}$ und $m_{o2} = \frac{C_2}{V'} \frac{\lambda'_2}{\lambda_{2\infty}}$.

Setzt man diese Werte in den Ausdruck für K ein, so wird:

$$K_1 = \frac{\lambda'_1}{V'} \frac{\left(C_1 \frac{\lambda'_1}{\lambda_{1\infty}} + C_2 \frac{\lambda'_2}{\lambda_{2\infty}}\right)}{\lambda_{1\infty} - \lambda'_1}$$

und unter Berücksichtigung des ersten Werthes für K_1:

Digitized by Google

$$\frac{C_1}{V_1}\frac{\lambda^2_1}{\lambda_{1\infty}(\lambda_{1\infty}-\lambda_1)}=\frac{\lambda'_1}{V'}\frac{C_1\frac{\lambda_1}{\lambda_{1\infty}}+C_2\frac{\lambda'_2}{\lambda_{2\infty}}}{\lambda_{1\infty}-\lambda'_1}$$

und durch analoge Rechnung:

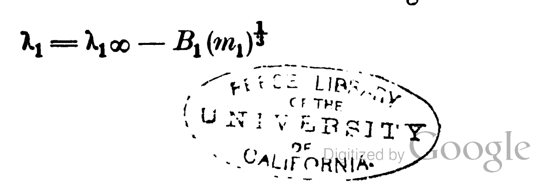
$$\frac{C_2}{V_2}\frac{\lambda^2_2}{\lambda_{2\infty}(\lambda_{2\infty}-\lambda_2)}=\frac{\lambda'_2}{V'}\frac{C_1\frac{\lambda'_1}{\lambda_{1\infty}}+C_2\frac{\lambda'_2}{\lambda_{2\infty}}}{\lambda_{2\infty}-\lambda'_2}.$$

Die Grössen $\frac{C_1\lambda'_1}{V'}$ und $\frac{C_2\lambda'_2}{V'}$ sind nichts Anderes, als die partiellen Leitvermögen der beiden Elektrolyte in der Lösung, und die gesammte spezifische Leitfähigkeit der Lösung ist gleich der Summe der partiellen Leitvermögen.

Ganz dieselbe Rechnung lässt sich auf beliebig viele Elektrolyte ausdehnen, auch wenn Reaktionen zwischen den vermischten Substanzen eintreten, nur sind dann aus soviel Dissoziationskonstanten die Bestimmungsgleichungen herzuleiten, als Stoffe in der Lösung vorhanden sein können.

Eine einfachere Rechnung gestattet die Näherungsformel von F. Kohlrausch (§ 30), wenn man sie sinngemäss auf Lösungsgemische überträgt. Diese Näherungsmethode dürfte sich namentlich für die Praxis empfehlen, da sie eine graphische Ermittelung des spezifischen Widerstandes aus den graphisch dargestellten molekularen Leitvermögen ermöglicht. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die molekularen Leitvermögen bisweilen, wie z. B. die für K_2SO_4 und Na_2SO_4 nicht unerheblich von dem geradlinigen Verlauf abweichen. Man hat dann innerhalb der Konzentrationsgrade eine gerade Linie zu wählen, in denen gearbeitet werden soll, um die Grössen λ_∞ und B daraus zu entnehmen. Stellt die Gleichung

$$\lambda_1=\lambda_{1\infty}-B_1(m_1)^{\frac{1}{3}}$$


FREE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

das molekulare Leitvermögen einer Lösung vom Gehalt an m Molekeln im Liter dar, und für eine andere Lösung

$$\lambda_2 = \lambda_{2\infty} - B_2 (m_2)^{\frac{1}{3}},$$

so hat man zu beachten, dass der Reibungskoëffizient dadurch beeinflusst wird, dass die wandernden Jonen sich an Wasser- und Salzmolekeln reiben, dass aber die Reibung auch bedingt wird durch die Masse und Gestalt der Jonen selbst.

Wir denken uns zu einer Lösung, welche im Volumen V_1 C_1 Aequivalente gelöst enthält, bei welcher also $m_1 = \frac{C_1}{V_1}$ ist, einen anderen Elektrolyten hinzugefügt mit C_2 Aequivalenten, wobei das Volumen in V' übergeht, umgekehrt in das Volumen V_2 mit C_2 Aequivalenten die C_1 Aequivalente hinzugefügt.

Die lineare Konzentration der ersten Elektrolyten in V' wird dann $\left(\frac{C_1}{V'}\right)^{\frac{1}{3}}$, die des zweiten $\left(\frac{C_2}{V'}\right)^{\frac{1}{3}}$. Die Jonen von Elektrolyt 1 reiben sich dann an Wassermolekeln, an Molekeln von 1 und an Molekeln von 2. Setzen wir daher die neuen molekularen Leitvermögen

$$\lambda'_1 = \lambda_{1\infty} - B'_1\left(\frac{C_1}{V'}\right)^{\frac{1}{3}} - B'_2\left(\frac{C_2}{V'}\right)^{\frac{1}{3}},$$

$$\lambda'_2 = \lambda_{2\infty} - B''_1\left(\frac{C_1}{V'}\right)^{\frac{1}{3}} - B''_2\left(\frac{C_2}{V'}\right)^{\frac{1}{3}},$$

worin λ'_1 und λ'_2 die neuen molekularen Leitvermögen sind, so wird die Reibung der Jonen 1 an der Lösung, soweit Elektrolyt 1 in Betracht kommt, gleich bleiben, also $B'_1 = B_1$ sein. Ebenso ist $B''_2 = B_2$. Der Koëffizient der Reibung der Jonen 1 gegen Elektrolyt 2 dagegen setzt sich zusammen aus Gestalt und Masse der Jonen 1 und denselben Grössen des Elektrolyt 2. Der Einfluss der Gestalt der Jonen 1 kommt am reinsten zum Ausdruck in sehr verdünnten Lösungen, d. h. durch $\lambda_{1\infty}$,

Digitized by Google

die Masse des Elektrolyten 2 dagegen durch den Koëffizienten B_2 und das Leitvermögen $\lambda_{2\infty}$. Wir werden setzen können:

$$B'_2 = \frac{\lambda_{1\infty}}{\lambda_{2\infty}} B_2 \text{ und } B''_1 = \frac{\lambda_{2\infty}}{\lambda_{1\infty}} B_1.$$

Die Näherungsformel für die molekularen Leitvermögen wird also:

$$\lambda'_1 = \lambda_{1\infty} - B_1\left(\frac{C_1}{V'}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{\lambda_{1\infty}}{\lambda_{2\infty}} B_2\left(\frac{C_2}{V'}\right)^{\frac{1}{3}},$$

$$\lambda'_2 = \lambda_{2\infty} - \frac{\lambda_{2\infty}}{\lambda_{1\infty}} B_1\left(\frac{C_1}{V'}\right)^{\frac{1}{3}} - B_2\left(\frac{C_2}{V'}\right)^{\frac{1}{3}},$$

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten werden dann:

$$V'\lambda'_1 \text{ und } V'\lambda'_2.$$

34. Die Volumina von Lösungen.

Insbesondere bei der Elektrolyse in Lösungsgemischen braucht man die Volumina, welche sich nach der Lösung ergeben, um die spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten und die Stromvertheilung berechnen zu können. Für viele Fälle der Praxis wird es ausreichen, das Endvolumen als Summe der Einzelvolumina von Lösungsmittel und gelösten Substanzen zu berechnen. Kommt einem Aequivalent eines Stoffes das Volumen v_1, dem eines zweiten v_2 zu, u. s. w. und werden von dem ersten C_1 Aequivalente gelöst, von dem zweiten C_2 u. s. w., so ist, wenn v_0 das Volumen des Lösungswassers ist, das Endvolumen V' zu setzen:

$$V' = v_0 + C_1 v_1 + C_2 v_2 + \ldots$$

Streng richtig ist diese Formel nicht; vielmehr tritt beim Lösen von Elektrolyten eine Kontraktion[1]) ein, welche gleichfalls der Dissoziation zugeschrieben wird.

---

[1]) Vergl. Nicol, Journ. of the Chem. Soc., Bd. 244 (1883), S. 135; Procesd. of the Roy. Soc., Edinburgh 1885, S. 27; Pollok,

Digitized by Google

Mendelejeff drückt die Dichte D durch die Gleichung aus:

$$\left(\frac{n}{D-D_0}\right)^k = A + Bn,$$

worin n die Anzahl der Molekeln in $100\,H_2O$, D_0 die Dichte des Wassers, der Exponent $k = 1$ oder nahezu $= 1$ und A und B Konstanten sind.

Traube setzt das Molekularvolumen v_m

$$v_m = \frac{M + nm}{d} - \frac{nm}{\delta},$$

worin m das Molekularvolumen des gelösten Stoffes, m dasjenige des Lösungsmittels, n die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels auf eine Molekel des Stoffes, d und δ die spezifischen Gewichte der Lösung und des Lösungsmittels sind. Die v_m können aus den folgenden Tabellen ersehen werden.

Die nachstehende Tafel ist den Berechnungen von F. Kohlrausch und W. Hallwachs[1]) entnommen. Es bedeutet darin wieder m die Anzahl der im Liter gelösten Aequivalente, φ das Molekularvolumen in Kubikcentimetern, Φ das Volumen im wasserfreien Zustande.

---

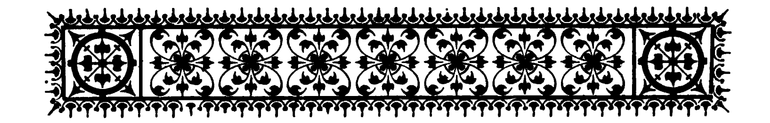
ebenda 1886, S. 626; D. Mendelejeff, Ber. d. Chem. Ges., Bd. 17 (1884), S. 155; Bender, Wied. Ann., Bd. 21 (1884), S. 179; Lunge und Isler, Zeitschr. f. anorg. Chem., 1890, S. 129; Heritsch, Journ. d. russ. phys. chem Ges., Bd. 20 (1888), S. 632, Bd. 21 (1889), S. 51 u. S. 123, auch Beibl. z. d. Ann., Bd. 14, S. 343; G. C. Schmidt, Monatsch. f. Chem., Bd. 11 (1890), S. 35; Wanklyn, Johnstone und Cooper, Philos. Mag., Bd. 32 (1891), S. 473; Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 3 (1893), S. 11; M Rogow, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 11 (1893), S. 657; Kremers, Pogg. Ann., Bd. 98 (1856), S. 58; Favre u. Valson, Compt. rend., Bd. 77 (1873), S. 577.

[1]) Wied. Ann., Bd. 50 (1893), S. 118; vergl. auch F. Kohlrausch, Wied. Ann., Bd. 26 (1885), S. 161.

Digitized by Google

m	$NaCl$	$\frac{1}{2} Na_2CO_3$	$\frac{1}{2} MgSO_4$	$\frac{1}{2} ZnSO_4$	HCl	$\frac{1}{2} H_2SO_4$	$\frac{1}{3} H_3PO_4$	$\frac{1}{2} C_4H_6O_6$	$C_2H_3ClO_2$	$C_2H_4O_2$
0	—	−3	−6	−9	18	3	32	33	50	—
0,00125	—	—	—	−6,2	—	—	—	—	—	—
0,0025	16,4	−3,2	−3,6	−6,0	—	7,3	37,3	37,9	55,3	—
0,005	16,2	−3,2	−3,4	−5,0	17,9	8,0	38,4	38,4	56,2	50,7
0,01	16,3	−3,4	−2,9	−4,6	17,8	9,3	39,8	39,3	57,2	50,9
0,02	16,4	−3,4	−2,7	−4,0	17,7	10,9	41,1	40,0	58,2	51,0
0,05	16,6	−3,1	−1,7	−3,3	17,8	12,8	42,8	40,5	59,0	51,0
0,1	16,9	−2,8	−1,2	−2,6	17,9	14,1	44,0	40,8	59,5	51,1
0,2	17,4	−2,2	−0,5	−1,9	18,1	15,1	45,0	41,0	59,8	51,2
0,5	18,0	−1,4	+0,6	−0,4	18,3	16,3	46,0	41,3	60,4	51,3
1	19,0	+0,1	+1,7	+0,9	18,6	16,9	46,6	41,6	61,0	51,3
2	19,8	+2,2	+3,3	+2,4	19,1	17,5	47,2	41,8	61,6	51,5
3	20,9	+3,8	+4,4	+3,7	19,3	17,8	47,7	42,1	62,1	51,7
5	—	—	+6,6	+5,8	19,7	18,5	48,3	42,6	62,5	52,2
10	—	—	—	—	20,5	20,0	50,1	43,6	63,9	53,5
15	—	—	—	—	—	21,1	51,6	—	—	55,2
20	—	—	—	—	—	21,9	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	23,4	—	—	—	—
$\Phi =$	27	21	23	23	42 ?	27	52	43	?	57

Digitized by Google



5. Abschnitt.

Arbeit elektrolytischer Prozesse.

35. Die Thomson'sche Regel [1]).

Jeder Elektrolyt bedarf zu seiner dauernden Zerlegung einer bestimmten elektromotorischen Kraft, da die ausgeschiedenen Jonen an den Elektroden zu chemisch differenten Molekeln zusammentreten, welche sich wieder zu der ursprünglichen chemischen Verbindung vereinigen und hierbei Arbeit leisten können. Die elektromotorische Kraft der ausgeschiedenen Bestandtheile heisst die Polarisation [2]) der Zelle.

Wäre die Wärme-Energie vollständig in andere Energieformen verwandelbar, so wäre die Wärmetönung unmittelbar ein Maass für die elektrische Arbeit zur dauernden Zersetzung einer Molekel.

Ist W die Wärmetönung einer Verbindung, berechnet nach der Entstehung aus den Bestandtheilen, welche sich bei der Elektrolyse abscheiden, so ist

$$\frac{W}{\nu}$$

die erzeugte Wärme, welche einem Aequivalentgewicht entspricht. Nennt man E die elektrochemische Kraft der Polarisation, so ist die elektrische Arbeit, welche auf die Zerlegung von einem Aequivalentgewicht erforderlich ist:

$$A_1 = E \cdot i\, t,$$

---

[1]) Philos. Mag., [4], Bd. 2, S. 429 und S. 551.

[2]) Gautherot, Voigt's Neues Magazin, Bd. 4 (1802), S. 832.

Digitized by Google

wenn das Aequivalentgewicht durch die Elektrizitätsmenge it zerlegt wird. Nun ist aber die Menge, welche von dem einwerthigen Wasserstoff durch 1 Coulomb abgeschieden wird, 0,000010411 grm, also ist die Elektrizitätsmenge

$$i \cdot t = \frac{1}{0,000010411} = 96052 \text{ Coulomb.}$$

Mithin ist die elektrische Arbeit der Zerlegung

$$96052 \text{ Coulomb} \cdot E.$$

Da ferner 1 Grammkalorie = 4,164 Volt·Coulomb ist (§ 6), so würde die Wärmemenge $\frac{W}{\nu}$ äquivalent sein 4,164 Volt — Coulomb. Man erhielte also:

$$96052 \cdot E = 4,164 \frac{W}{\nu} \text{ oder}$$

$$E = \frac{1}{23067} \cdot \frac{W}{\nu}.$$

Diese Thomson'sche Regel ist an galvanischen Elementen[1]) geprüft und richtig befunden worden.

Die Thomson'sche Regel ist nicht exakt, da nach ihr chemische Reaktionen, welche eine negative Wärmetönung haben, nicht von selbst eintreten könnten. Immerhin giebt sie für die Praxis ein nützliches Wahrscheinlichkeitskalkül ab. Wir werden im folgenden Paragraph sehen, unter welchen Bedingungen die Regel streng gültig ist.

36. Wahre Arbeit der Zerlegung.

Durch die Versuche von F. Braun[2]) wurde die Allgemeingültigkeit der Thomson'schen Regel erschüttert. H. v. Helmholtz, welcher ursprünglich fast gleichzeitig mit Thomson auf die einfachere Beziehung zwischen

---

[1]) Raoult, Ann. d. Chim. et de Phys. [4], Bd. 4 (1865), S. 392; J. Thomsen, Wied. Ann., Bd. 11 (1880), S. 246.

[2]) Wied. Ann., Bd. 5 (1878), S. 182, Bd. 16 (1882), S. 561, Bd. 17 (1882), S. 593.

Digitized by Google

elektromotorischer Kraft und Wärmetönung gekommen war, brachte Klarheit in den Widerspruch zwischen dieser und den Braun'schen Messungen, indem er auf die elektrolytischen Vorgänge die Prinzipien[1]) der Thermodynamik anwandte. Die vervollständigte Gleichung für die elektromotorische Kraft ist später mehrfach behandelt[2]) worden und darf jetzt als festgestellt erachtet werden.

Helmholtz nennt die chemische Energie, welche in äussere Arbeit verwandelt werden kann, die freie Energie des Systems. Auf elektrolytische Zerlegungen angewendet, heisst dies, die elektromotorische Kraft zur dauernden Zerlegung einer chemischen Verbindung entspricht derjenigen freien Energie, welche die an den, bei der Umsetzung nicht theilnehmenden (indifferenten) Elektroden, abgeschiedenen Bestandtheile bei der Wiedervereinigung entwickeln würden.

Um den Ausdruck für die freie Energie der abgeschiedenen Bestandtheile eines Elektrolyten zu gewinnen, denken wir uns mit der Zelle einen Kreisprozess vorgenommen. Die Elektroden sollen mit den Bestand-

---

[1]) Monatsber. d. Berl. Akad. 1882, S. 9 und S 825.

[2]) L. Meyer, Lieb. Ann., Bd. 218 (1883); A. Gockel, Wied. Ann., Bd. 24 (1885), S. 618; S. Czapsky, Wied. Ann., Bd. 21 (1884), S. 209; van't Hoff, Beibl. z. d. Ann., Bd 9 (1885), S. 202; G. Lippmann, Compt. rend., Bd. 99 (1884), S. 895; Chaperon, Bull. d. l. Soc. Int. des Electr., Bd. 3 (1886), S. 377; Boltzmann, Wien. chem. Monatsch., Bd. 8 (1887), S. 230; Gibbs, Brit. Ass. Manchester 1887, auch Beibl. z. d. Ann., Bd. 12, S. 702; J. Farkas, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 2 (1888), S. 148; F. Wald, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 2 (1888); Gouy, Journ. d. Phys., Bd. 8 (1889), S. 501; Ascoli, Beibl. z. d. Ann., Bd. 15, S. 777; Godwin, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 13 (1894), S. 577; M. Planck, Wied. Ann., Bd. 30 (1887), S. 562, Bd. 32 (1887), S. 462, Bd. 34 (1888), S. 139, Bd. 44 (1891), S. 385, Bd. 46 (1892), S. 163; Lash Miller, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 10 (1892), S. 459; E. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 14 (1894), S. 53; O. Wiedeburg, Wied. Ann., Bd. 51 (1894), S. 302.

Digitized by Google

theilen vollständig belegt und selbst indifferent sein. Wir lassen sich die Bestandtheile unter Entwicklung elektrischer Energie vereinigen. Für eine Gramm-Molekel ist die entwickelte elektrische Arbeit

$$A_1 = \nu \cdot 96052\ Cb \cdot E,$$

wenn E die elektromotorische Kraft bei der vorhandenen absoluten Temperatur ϑ ist.

Da die Wärmemenge für die Gramm-Molekel $= W$ ist, so wird durch den chemischen Vorgang eine Wärme entwickelt, welche in elektrischem Maass ausgedrückt ist:

$$4{,}164\ W - A_1 = 4{,}164\ W - \nu \cdot 96052\ Cb \cdot E.$$

Wir bringen nun die Zersetzungszelle von der Temperatur ϑ auf die Temperatur $\vartheta + d\vartheta$. Dabei mag sich die elektromotorische Kraft von E auf $E + dE$ ändern. Bei dieser Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ senden wir in die Zelle die Elektrizitätsmenge $\nu \cdot 96052\ Cb$ hinein, zerlegen also wieder eine Gramm-Molekel. Die elektrische Arbeit der Zerlegung wird alsdann

$$\nu \cdot 96052\ Cb\ (E + dE).$$

Bei diesem Vorgange wird Wärme absorbirt in elektrischem Maass ausgedrückt:

$$W + dW - \nu\ 96052\ Cb\ (E + dE).$$

Endlich kühlen wir wieder ab, sodass die Zelle wieder die Temperatur ϑ besitzt, also im ursprünglichen Zustande sich befindet. Während dieses umkehrbaren Kreisprozesses ist im Ganzen die elektrische Arbeit:

$$\nu \cdot 96052\ Cb\ (E + dE) - \nu \cdot 96052\ E = \nu \cdot 96052\ Cb \cdot dE$$

von aussen her zugeführt worden. Gleichzeitig ist die in elektrischem Maass ausgedrückte Wärmemenge $\nu\ 96052\ E - 4{,}164\ W$ von der Temperatur ϑ auf $\vartheta + d\vartheta$ gebracht worden. Nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie über die Verwandelbarkeit von Wärme in äussere Arbeit muss sein:

Digitized by Google

$$\nu \cdot 96052\ Cb \cdot dE = (\nu \cdot 96052\ Cb \cdot E - 4{,}164\ W)\frac{d\vartheta}{\vartheta}$$

oder $$E = \frac{4{,}164}{96052}\ \frac{W}{\nu} + \vartheta\frac{dE}{d\vartheta} = \frac{1}{23067}\ \frac{W}{\nu} + \vartheta\frac{dE}{d\vartheta}.$$

Es würde $E = \frac{1}{23067}\ \frac{W}{\nu}$, wenn $\vartheta = o$ ist, oder wenn $\frac{dE}{d\vartheta} = o$ ist. Bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur ϑo leiten aber wahrscheinlich die Elektrolyte überhaupt nicht. Jedenfalls können wir diese Temperatur nicht erzielen. Damit die elektromotorische Kraft der dauernden Zerlegung genau der Thomson'schen Regel entspricht, darf sich die elektromotorische Kraft mit der Temperatur nicht ändern.

Die elektromotorische Kraft E der Zerlegung können wir mit van't Hoff[1]) als Maass der Affinität ansehen, nicht aber die Wärmetönung aus den am Ende des vorigen Paragraphen angeführten Gründen. Zur Berechnung dieser elektromotorischen Kraft der Zerlegung für irgend eine Temperatur bedarf es also der Kenntniss der Aenderung $\frac{dE}{d\vartheta}$, oder auch der Aenderung der Wärmetönung mit der Temperatur, da das Integral der Differentialgleichung für E ist[2]):

$$E = \frac{1}{23067}\ \frac{W}{\nu} - \frac{\vartheta}{23067\,\nu}\int\frac{dW}{d\vartheta}\ \frac{d\vartheta}{\vartheta} - a\vartheta.$$

Wie Kiliani[3]) und Freudenberg[4]) hervorheben, kann die für verschiedene Metalle sich ergebende verschiedene elektromotorische Kraft der dauernden Zerlegung benutzt werden, die Metalle aus Lösungsgemischen unter geeigneten Bedingungen von einander zu trennen. Der Vorgang ist hierbei eigentlich der, dass die Kom-

[1]) Beibl. z. d. Ann., Bd. 9 (1885), S. 202.
[2]) A. Oberbeck und J. Edler, Wied. Ann., Bd. 42 (1891), S. 209.
[3]) Berg- und Hüttenmänn.-Ztg. 1883.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 12 (1893), S. 97.

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

ponenten des Lösungsgemisches sämmtlich den Strom im Verhältniss ihrer spezifischen Leitfähigkeiten leiten, dass aber an der Kathode das Metall mit der grösseren Affinität, d. h. dasjenige, welches die grössere elektromotorische Kraft entwickelt, die anderen verdrängt, mithin das Metall mit kleinster elektromotorischer Kraft wirklich ausgeschieden wird.

Die bisherigen Bestimmungen des Temperaturkoëffizienten $\frac{dE}{d\vartheta}$, bezw. der Aenderung der Wärmetönung mit der Temperatur sind bei weitem noch nicht für die praktischen Anforderungen genügend. Sie beziehen sich nur auf Lösungen mit verhältnissmässig kleinen Temperaturintervallen.

Bezeichnet wieder W die Wärmetönung, W' die verwandelbare Energie, so berechnet van't Hoff[1]) nach den Messungen von F. Braun:

Für Ag_2Cl_2	aus	$2Ag, 2Cl$	$W = 117500$ Cal,	$W' = 97000$ Cal,	
„ Cu_2Cl_2	„	$2Cu, 2Cl$	„ 131600 „	„ 99200 „	
„ Ag_2Br_2	„	$2Ag, 2Br$	„ 90800 „	„ 85000 „	

für mittlere Temperaturen. H. Jahn[2]) bestimmt kalorimetrisch die verwandelbare Energie:

Für $CuSO_4$	$W =$	55960 Cal,	$W' =$	57431,
» $ZnSO_4$	»	106090 »	»	106020,
» H_2SO_4 (sehr verd.)	»	68357 »	»	68416.

Boltzmann[3]) giebt die Berechnungen Pebal's nach den Versuchen von Raoult und Jahn für die Differenz $W - W'$ in Calorien $\left(\text{elektrisch gemessen} = \vartheta\frac{dE}{d\vartheta}\right)$:

Für H_2SO_4:	$W - W' =$	110,81 Cal,
» $AgNO_3$:	»	59,81 »
» $CuSO_4$:	»	62,74 »
» $Pb(NO_3)_2$:	»	60,37 »
» $ZnSO_4$:	»	56,07 »

[1]) Beibl. z. d. Ann., Bd. 9 (1883), S. 202.

[2]) Wied. Ann., Bd. 25, S. 525.

[3]) Wien. chem. Monatsschr., Bd. 8 (1887), S. 230.

Digitized by Google

Für $Zn(C_2H_3O_2)_2$: $W - W' = 60,52$ »
» $Cu(NO_3)_2$: » 64,46 »
» $Pb(C_2H_3O_2)_2$: » 52,09 »

Direkte Bestimmung der elektromotorischen Kraft E der Polarisation für mittlere Temperaturen, haben M. Le Blanc[1]) und C. Nourrisson[2]) gemacht. In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Forscher zusammengestellt:

Lösung	E	Beobachter	Lösung	E	Beobachter
KCl	1,97 Volt	Nourrisson	$LiNO_3$	2,45 Volt	N.
	1,96 „	Le Blanc		2,11 „	L. B.
KBr	1,74 „	N.	Li_2SO_4	2,43 „	N.
	1,61 „	L. B.	NH_4Cl	1,83 „	N.
KJ	1,15 „	N.		1,70 „	L. B.
	1,14 „	L. B.	NH_4Br	1,46 „	N.
$KClO_3$	2,45 „	N.		1,40 „	L. B.
KNO_3	2,32 „	N.	NH_4J	0,88 „	L. B.
	2,17 „	L. B.	NH_4NO_3	2,37 „	N.
K_2SO_4	2,40 „	N.		2,08 „	L. B.
	2,20 „	L. B.	$(NH_4)_2SO_4$	2,29 „	N.
K_2CO_3	1,74 „	L. B.		2,11 „	L. B.
$NaCl$	2,10 „	N.	$CaCl_2$	1,95 „	N.
	1,98 „	L. B.		1,98 „	L. B.
$NaBr$	1,71 „	N.	CaJ_2	1,16 „	N.
	1,58 „	L. B.	$Ca(NO_3)_2$	2,28 „	N.
NaJ	1,19 „	N.		2,11 „	L. B.
	1,12 „	L. B.	$BaCl_2$	1,94 „	N.
$NaClO_3$	2,42 „	N.		1,99 „	L. B.
$NaNO_3$	2,36 „	N.	$BaBr_2$	1,72 „	N.
	2,15 „	L. B.	BaJ_2	1,17 „	N.
Na_2SO_4	2,40 „	N.	$Ba(NO_3)_2$	2,37 „	N.
	2,21 „	L. B.		2,25 „	L. B.
Na_2CO_3	1,71 „	L. B.	$Ba(ClO_3)_2$	2,48 „	N.
$LiCl$	2,01 „	N.	$SrCl_2$	2,01 „	L. B.
	1,86 „	L. B.	$Sr(NO_3)_2$	2,28 „	L. B.
HNO_3	1,69 „	L. B.	HBr	0,94 „	L. B.
H_2SO_4	1,67 „	L. B.	HJ	0,52 „	L. B.
HCl	1,31 „	L. B.			

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 8 (1891), S. 229.
[2]) Compt. rend., Bd. 118 (1894), S. 189.

Digitized by Google

Die Differenz zwischen der Wärmetönung und der freien Energie bei der Zersetzung tritt als sog. sekundäre Wärme in der Zersetzungszelle auf. Ist die Wärmetönung grösser als die elektrische Arbeit der Zerlegung, so absorbirt der Elektrolyt Wärme von aussen, die Zelle kühlt sich also ab; in umgekehrtem Falle erwärmt sich die Zelle. Selbstverständlich ist bei dieser sekundären Erwärmung die Ohm-Joule'sche Wärme ausser Betracht zu lassen. Solche Wärmeänderungen sind auch bereits von Bouty[1]) beobachtet worden.

H. Jahn[2]) hat die sekundäre Wärme bestimmt und zugleich die elektromotorische Kraft E für verschiedene Temperaturen gemessen, sodass sich für dieses Temperaturintervall die Grösse $\frac{dE}{d\vartheta}$ berechnen lässt.

Lösung	E bei 0°	Sek. Wärme	Lösung	E bei 0°	Sek. Wärme
$CuSO_4$	1,660 Volt	20,55 Cal	$Ag_2(NO_3)_2$	1,220 Volt	39,45 Cal
$ZnSO_4$	2,715 „	19,05 „	$Pb(NO_3)_2$	2,143 „	30,71 „
$CdSO_4$	2,364 „	19,08 „	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	2,043 „	28,40 „
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	1,511 „	19,31 „	H_2SO_4	2,388 „	41,71 „
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	2,624 „	20,24 „	Na_2SO_4	3,130 „	75,91 „
$Cu(NO_3)_2$	1,636 „	23,00 „	K_2SO_4	3,118 „	74,36 „

Die Polorisation ist hier durchgängig grösser, als aus der Thomson'schen Regel folgen würde. Es ergab sich ferner:

Lösung	E bei 0°	E bei 34°	$E_0 - E_{34}$
$CuSO_4$	1,660 Volt	1,546 Volt	0,114
$ZnSO_4$	2,715 „	2,614 „	0,100
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	2,624 „	2,515 „	0,109
$Cu(NO_3)_2$	1,632 „	1,526 „	0,110
$Ag_2(NO_3)_2$	1,220 „	1,165 „	0,055
$Pb(NO_3)_2$	2,143 „	2,061 „	0,082
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	2,043 „	1,979 „	0,064

[1]) Compt. rend., Bd. 89 (1879), S. 146, Bd. 92, S. 868.
[2]) Wied. Ann., Bd. 28 (1886), S. 21 u. S. 491.

Digitized by Google

M. Le Blanc[1]) will die elektromotorische Kraft der Zerlegung als die Summe zweier Haftintensitäten aufgefasst wissen, deren eine dem positiven Jon, die andere dem negativen Jon zugehört. Er findet die Polarisation einer Platin-Kathode mit H beladen zu — 0,22 Volt in Schwefelsäure, während die Polarisation der Platin-Anode darin + 1,90 Volt ist, sodass bei Zersetzungspunkt E für H_2SO_4 ist 1,90 — 0,22 = 1,68 Volt. In gleicher Weise wird das Kathodenpotential angegeben für:

Kadmium	zu	+ 0,16	aus	$CdSO_4$ =	Lösung	mit	1 Aequiv.	p. Liter,
"	"	+ 0,18	"	$CdCl_2$ =	"	"	"	"
Kobalt	"	+ 0,17	"	$CoSO_4$ =	"	"	"	"
Kupfer	"	— 0,56	"	$CuSO_4$ =	"	"	"	"
Silber	"	— 1,055	"	$AgNO_3$ =	"	"	"	"
Zink	"	+ 0,515	"	$ZnSO_4$ =	"	"	"	"

Man vergleiche auch noch die Bestimmungen von Exner[2]). In ähnlichem Sinne wie Le Blanc stellt B. Neumann[3]) die absoluten Potentiale wie folgt zusammen:

Wasserstoff	in	H_2SO_4	: — 0,238 Volt,
»	»	HCl	: — 0,249 »
»	»	$HC_2H_3O_2$	: — 0,150 »
»	»	H_3PO_4	: — 0,205 »

Metall	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Magnesium .	+ 1,239	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Aluminium .	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	—
Mangan . .	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	—
Zink . . .	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Kadmium . .	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	—
Thallium . .	+ 0,114	+ 0,151	+ 0 112	—
Eisen . . .	+ 0,093	+ 0,087	—	—

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 8 (1891), S. 299, Bd. 12 (1893), S. 333.

[2]) Ber. d. Wien. Akad., Bd. 100 (1891), S. 607, Bd. 101 (1892), S. 627 u. S. 1437.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 14 (1894), S. 193.

Digitized by Google

Metall	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Kobalt . . .	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Nickel . . .	— 0,022	— 0,020	— 0,060	—
Blei . . .	—	— 0,095	— 0,115	— 0,079
Wasserstoff .	— 0,238	— 0,249	—	— 0,150
Wismuth . .	— 0,490	— 0,315	— 0,500	—
Arsen . . .	—	- 0,550	—	—
Antimon . .	—	— 0,376	—	—
Zinn . . .	—	— 0,085	—	—
Kupfer . .	— 0,515	—	— 0,615	— 0,580
Quecksilber .	— 0,980	—	— 1,028	—
Silber . . .	— 0,974	—	— 1,055	— 0,991
Palladium .	—	— 1,066	—	—
Platin . . .	—	— 1,140	—	—
Gold . . .	—	— 1,356	—	—

Eine weitere Deutung der elektromotorischen Kraft, welche bei der Lösung eines Metalls in einer Säure entwickelt wird, geben G. Tammann und W. Nernst[1]). Sie bezeichnen als Maximaltension des durch ein Metall aus einer wässerigen Lösung in Freiheit gesetzten Wasserstoffes denjenigen Partialdruck dieses Gases, bei welchem dasselbe sich mit der Lösung und dem Metall im Gleichgewicht befindet. Dieser Druck ist ein Maass der Arbeit, welche beim Auflösen des Metalls in der Säure gewonnen werden kann. Elektrisch ist das Maass der Arbeit die elektromotorische Kraft. Wenn auch bei der Maximaltension der Austausch der Elektrizität nur durch die freien Metallionen, nicht durch Wasserstoffionen oder durch in der Lösung befindlichen Wasserstoff vermittelt wird, ergiebt sich für

$$E = C\left(lg \text{ nat} \cdot \frac{P}{p} - 1\right),$$

worin C eine Konstante, P die Lösungtension des Metalls,

[1]) Göttinger Nachr., 1891, S. 202; vergl. auch H. C. Jones, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 14 (1894), S. 346.

Digitized by Google

p den osmotischen Gegendruck der freien Metallionen bedeutet.

Finden in einer elektrolytischen Zelle mehrere Vorgänge in Hintereinanderschaltung statt, so ist die auf die chemischen Vorgänge zu verwendende elektromotorische Kraft gleich der algebraischen Summe der einzelnen elektromotorischen Kräfte, wobei diejenigen Kräfte, welche eine Zersetzung bewirken, positiv zu rechnen sind, diejenigen Kräfte aber negativ, welche einer chemischen Bindung angehören. Wird z. B. $CuSO_4$ zwischen Kupferelektroden derartig zerlegt, dass von der Anode genau soviel Cu in Lösung geht, als an der Kathode abgeschieden wird, so ist die elektromotorische Kraft der Polarisation Null: $E - E = o$. Besteht die Anode nicht aus Cu, sondern aus einer Verbindung von Cu, welche sich auch entsprechend der Niederschlagsmenge löst, und ist für diese $E = E_2$, für $CuSO_4$ aber $E = E_1$, so wird die gesammte elektromotorische Kraft, welche aufzuwenden ist:

$$E_1 - E_2.$$

37. Gesammtarbeit elektrolytischer Prozesse.

Ausser der elektrischen Zerlegungsarbeit der Elektrolyte ist in der Zelle die Arbeit für den Transport der Jonen durch den Elektrolyten hindurch, die Ohm-Joule'sche Wärmearboit zu leisten. Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft der Zerlegung, in welcher alle partiellen elektromotorischen Kräfte der Einzelvorgänge enthalten sein sollen, mit E, die Stromstärke mit i, die Zeit mit t, so ist die Zerlegungsarbeit:

$$E \cdot i \cdot t \text{ oder } \int_{t_0}^{t_1} E i \, dt.$$

Ist ferner w der wahre Widerstand der Zelle, so ist die Arbeit der Jonenreibung:

$$i^2 \cdot w \cdot t \text{ oder } \int_{t_0}^{t_1} i^2 w t.$$

Digitized by Google

Es wird also die ganze elektrische Arbeit an der Zelle:

$$\text{Arb.} = Eit + i^2wt = it(E + iw) \text{ oder } \int_{t_0}^{t_1} i(E + iw)\,dt.$$

Die Grösse $E + iw$ ist die Spannung Δ an der Zelle:

$$\Delta = E + iw.$$

Durch die Arbeit werden primär von irgend einem Jon, auf welches sich das elektrochemische Aequivalent g beziehen mag, abgeschieden:

$$git \text{ bezw. } g\int_{t_0}^{t_1} i\,dt.$$

Die geringen Unterschiede der Arbeit, welche sich nach Colley[1]) ergeben, je nachdem die negative Elektrode über oder unter der positiven Elektrode angeordnet ist, kann man praktisch vernachlässigen.

38. Wirthschaftlichkeit der Temperaturänderung von Elektrolyten.

Durch Wärmezuführung von aussen her oder Entziehung ändert sich sowohl die elektromotorische Kraft der Zerlegung E, als auch der innere Widerstand w. Es kostet nun ebenso die elektrische Arbeit Geld, wie die Wärmeänderung. Um zu entscheiden, bis zu welcher Temperatur eine äussere Wärmezuführung bezw. Entziehung rentabel sein kann, diene folgende Rechnung. Es war:

$$E = \frac{1}{23067} \frac{W}{\nu} + \vartheta \frac{dE}{d\vartheta}.$$

Die Gesammtarbeit bei der Stromstärke i in der Zeit t ist

$$it(E + iw) = it\left(\frac{1}{23067} \frac{W}{\nu} + \vartheta \frac{dE}{d\vartheta} + iw\right).$$

---

[1]) Poggend. Ann., Bd. 157 (1876), S. 370 u. S. 624.

Digitized by Google

Durch diese Arbeit wird gewonnen:

$$G = g \cdot i \cdot t.$$

Die Arbeit für die Gewichtseinheit wird also:

$$\frac{1}{g}\left(\frac{1}{23067}\frac{W}{\nu} + \vartheta\frac{dE}{d\vartheta} + iw\right).$$

Der Preis für die elektrische Arbeit 1 berechnet einschliesslich der Verluste in der Leitung, d. h. an der Zelle selbst, sei P_1. Folglich wird der Gestellungspreis für die Gewichtseinheit des zu gewinnenden Materials:

$$\frac{P_1}{g}\left(\frac{1}{23067}\frac{W}{\nu} + \vartheta\frac{dE}{d\vartheta} + iw\right).$$

Ist ferner l der Elektrodenabstand, q die Elektrodenfläche, s_w die spezifische Wärme des Elektrolyten und ϑ_o die mittlere Aussentemperatur, so wird die Anzahl der dem Elektrolyten zugefügten Kalorien, unter Berücksichtigung der Strahlung

$$s_w(\vartheta - \vartheta_o) \cdot l \cdot q.$$

Wir nehmen wieder für die zuzuführende Kalorie einen mittleren Preis P_2 an. Der Preis für die Erwärmung, bezogen auf die Gewichtseinheit wird:

$$\frac{s_w}{g}(\vartheta - \vartheta_o) \cdot l \cdot q.$$

Die Temperatur ϑ ist so zu bemessen, dass die Summe beider Preise ein Minimum wird; man hat also obige Summe nach ϑ zu differentiren, und erhält:

$$P_1\left\{\frac{1}{23067\nu}\frac{dW}{d\vartheta} + \frac{dE}{d\vartheta} + \vartheta\frac{d^2E}{d\vartheta^2} + \frac{il}{q}\frac{da}{d\vartheta}\right\} + P_2 l \cdot q\left\{s_w + (\vartheta - \vartheta_o)\frac{ds_w}{d\vartheta}\right\} = o.$$

Für die Praxis wird es meist genügen, von der Aenderung von s_w mit der Temperatur abzusehen, ebenso E als lineare Funktion von ϑ darzustellen: $E = E_o(1 + \alpha\vartheta)$. Es wird dann $\frac{d^2E}{d\vartheta^2} = o$ und $\frac{ds_w}{d\vartheta} = o$. Der Ausdruck vereinfacht sich hierdurch:

$$P_1\left\{\frac{1}{23067}\frac{dW}{\nu d\vartheta} + \frac{dE}{d\vartheta} + \frac{i \cdot l}{q} \cdot \frac{da}{d\vartheta}\right\} + P_2 l \cdot q s_w = o.$$

Digitized by Google

Die in dem Ausdrucke noch vorhandene Stromstärke i, welche gleichfalls willkürlich geändert werden kann, bestimmt sich, wie wir später sehen werden, nach anderen Gesichtspunkten.

39. Die wirthschaftliche Stromdichte.

Bezeichnet wieder i_0 die Stromdichte, so ist bei einer Anlage, welche mit einer Elektrodenoberfläche von je q Quadratdezimetern ausgerüstet ist, die Stromstärke $i = i_0 q$. Der Elektrodenabstand l kann als durch praktische Rücksichten bestimmt angenommen werden. Ist weiter a der spezifische Widerstand des Elektrolyten, so ist, wenn der Widerstand der Elektroden vernachlässigt werden kann, der Widerstand der Bäder:

$$\frac{a l}{q}.$$

Die Arbeit am Bade bei t jährlichen Betriebsstunden ist dann, wenn E die elektromotorische Kraft der chemischen Umsetzung ist:

$$i_0 q t (E + i_0 a l).$$

Durch die Stromstärke $i_0 q$ wird in den t Stunden die Gewichtsmenge $g \cdot i_0 q \cdot t$ gewonnen. Die Arbeit für die Gewichtseinheit, und somit auch die Betriebsunkosten werden am kleinsten, je kleiner die Stromdichte gewählt wird. Der Preis für die Arbeitseinheit sei P. Es sind dann die Betriebskosten für die Gewichtseinheit:

$$\frac{P}{g}(E + i_0 a l).$$

Auf der anderen Seite wachsen aber die Anlagekosten für die Bäder, je kleiner die Stromdichte gewählt wird. Man kann die Anlagekosten annähernd proportional der Elektrodenoberfläche q setzen. Bedeutet Π den Preis für 1 Quadratdezimeter, π die Quote für Verzinsung, Abschreibung und Erneuerung der Bäderanlage, so sind

Digitized by Google

im Betriebsjahre zu decken $\frac{\Pi \pi q}{100}$. Da in dem Betriebsjahr $g i_0 q t$ gewonnen wird, so entfällt auf die Gewichtseinheit an Unkosten aus der Anlage:

$$\frac{\Pi \pi}{i_0 g t}.$$

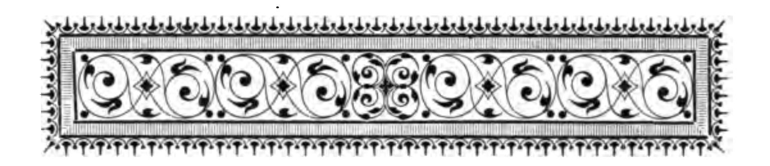
Der Betrieb ist am wirthschaftlichsten, wenn die Summe

$$\frac{P}{g}(E + i_0 a l) + \frac{\Pi \pi}{i_0 g t}$$

ein Minimum wird. Wird die Summe nach i_0 differentirt gleich Null gesetzt, so erhält man

$$i_0 = \sqrt{\frac{\Pi \pi}{P t a l}}.$$


Digitized by Google



6. Abschnitt.

Sekundäre Vorgänge.

40. Art des Niederschlags und Stromdichte.

Die Art des Niederschlags bei elektrometallurgischen Prozessen hängt, wie die Erfahrung zeigt, von der angewendeten Stromdichte ab. Die Ursachen, aus denen der Metallniederschlag nicht mehr zusammenhängend, sondern mehr oder minder pulverförmig wird, können verschiedener Art sein.

Viele Metalle, z. B. das Kupfer, scheiden sich in deutlich krystallinischer Form ab; nach O. Lehmann[1]) auch mehrere Metalle, z. B. Zink und Zinn neben einander aus Lösungsgemischen. Der Niederschlag kann darum unzusammenhängend werden, weil die ausgeschiedenen Metallionen nicht Zeit haben, an die vorhandenen Krystallkerne sich anzusetzen. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit muss offenbar kleiner sein, als die maximale Krystallisationsgeschwindigkeit in der Richtung des kleinsten Diameters des Krystalls. Ob es gelingt, die maximale Wachsthumsgeschwindigkeit von Krystallen aus freien Jonen zu bestimmen, muss dahin gestellt bleiben.

Eine zweite, vielleicht wesentlichere Ursache, welche namentlich bei Kupferniederschlägen leicht beobachtet werden kann, ist die, dass sich nicht mehr reines Metall an der Kathode ansetzt, sondern ein Gemenge von Metall

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 4 (1889), S. 525.

Digitized by Google

und Oxyden. Nach Chassy[1]) ist die Zusammensetzung des Niederschlags aus Kupferlösungen in hohem Grade von der Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte abhängig. Bei essigsaurem Kupfer scheint nach G. Wiedemann[2]) die Abscheidung eines Gemenges von Kupfer und Oxydul schon bei verhältnissmässig geringen Stromdichten sich einzustellen.

Nach der Anschauung der elektrolytischen Dissoziation sollen die Jonen, welche durch den Strom abgeschieden werden, schon vor der Elektrolyse in dem Elektrolyten vorhanden sein, d. h. bei grossen Stromdichten müssen Molekeln nicht nur in Cu und SO_4 aus $CuSO_4$ zerfallen, sondern auch etliche etwa in der Weise: $2\,CuSO_4 = Cu_2O$ und SO_4 und SO_3 oder auch $4\,CuSO_4 = Cu_4O$ und $3\,SO_4$ und SO_3. Es tritt nicht die vollständige sondern eine stufenweise Dissoziation ein. Die Geschwindigkeit der Abscheidung ist grösser als die Geschwindigkeit der vollständigen Dissoziation.

Die Geschwindigkeit der vollständigen Dissoziation kann man experimentell bestimmen. A. Coehn[3]) giebt an, dass man die Stromdichte erhöhen kann, ohne den Niederschlag unzusammenhängend zu machen, wenn man intermittirenden Strom durch die Zersetzungszellen sendet. Wenn auch der praktische Erfolg bezweifelt werden muss, da bei intermittirendem Strom die Erhöhung der Stromdichte eine scheinbare ist, so kann doch die Methode zur Feststellung der Dissoziationsgeschwindigkeit dienen. Wir nehmen an, die Stromdichte erreiche sofort nach Schluss des Stromes ihre volle Stärke i_0. Lässt man den Strom nur eine kurze Zeit dt wirken, während einer gleichen Zeit dt den Strom unterbrochen sein, so ist die in der

[1]) Compt. rend. Bd. 109 (1894), S. 271.

[2]) Poggend. Ann., Bd. 99 (1856), S. 193, Wied. Ann., Bd. 6 (1879), S. 82.

[3]) Dr. R. P., Nr. 75482.

Digitized by Google

ersten Periode abgeschiedene Menge an der Flächeneinheit

$$g i_0 dt,$$

also die Abscheidungsgeschwindigkeit $i_0 g$. In der Periode der Stromunterbrechung können nicht dissoziirte Molekeln in die Jonen Metall und Anion zerfallen, so lange die Stromdichte in der ersten Periode nicht zu gross wird. Die grösste Stromdichte bei Stromschluss, bei welcher noch ein zusammenhängender Niederschlag erhalten wird, ist also ein Maass für die Geschwindigkeit der vollständigen Dissoziation.

Da bei dem Experiment thatsächlich die Zeit des Stromschlusses nicht unendlich klein, sondern endlich ist, so kann man durch Variation der Zeit der Stromunterbrechung, bezw. des Stromschlusses den wahren Werth der Dissoziationsgeschwindigkeit durch ein Näherungsverfahren ermitteln.

Soret[1]) und Coehn[2]) wollen in schwammigen Niederschlägen auch okkludirte Gase gefunden haben. Die Gegenwart von Wasserstoff in Cu-Niederschlägen erklärt sich aus dem Umstande, dass das Lösungswasser auch schwach dissoziirt ist (§ 32), also auch an der elektrolytischen Leitung theilnimmt, wenn auch nur in geringem Maasse. Ob die Gegenwart von okkludirtem Wasserstoff auf die Art des Niederschlags einen erheblichen Einfluss hat, muss dahingestellt bleiben; sehr wahrscheinlich ist der Einfluss nicht, da auch bei geringen Stromdichten das dissoziirte Wasser mit leitet.

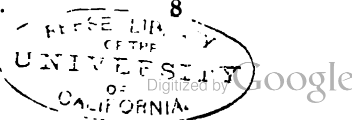
41. Die Reaktionen an der Kathode[3]).

Wenn die ausgeschiedenen Kationen als fester Niederschlag erscheinen sollen, so müssen sie sich zu geschlos-

[1]) Compt. rend. Bd. 107 (1888), S. 733.

[2]) a. a. O.

[3]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1894, S. 125.


Digitized by Google

senen Molekeln vereinigen. Die Arbeit, welche zur Zerlegung der Molekeln in Atome oder Atomkomplexe (vergl. § 40: stufenweise Dissoziation) erforderlich ist, ist nicht bekannt. Sobald die Niederschlagsmenge dem Faraday-schen Gesetz entspricht, kommt aber diese Arbeit für die Berechnung der elektromotorischen Kraft für die chemische Umsetzung (§§ 35 und 36) nicht in Betracht, da die Wärmetönung und die Aenderung der elektromotorischen Kraft aus der Loslösung der Jonen aus dem Molekularverbande gewonnen ist, und die Arbeit des Zusammentritts der Jonen zu Molekeln wieder gewonnen wird.

In manchen Fällen, z. B. bei der Wasserstoffpolarisation von Platinelektroden oder bei der Aufnahme der Alkalimetalle in einer Quecksilberkathode, ist es allerdings zweifelhaft, in welcher Form die *H*-Jonen, beziehungsweise Alkaliionen von der Elektrode aufgenommen werden, ob als freie Jonen oder als geschlossene Molekeln, oder in welchem Grade freie Jonen und geschlossene Molekeln in der elektrolytisch gesättigten Kathode vorhanden sind. Der Verfasser neigt zu der Ansicht, dass in der *Pt—H*- oder *Hg—Na*-Elektrode wenigstens ein Theil der Jonen zu *PtH*-, bezw. *Hg—Na*-Verbindungen zusammentritt.

Die an der Kathode sich abscheidenden Jonen sind dort im Ueberschuss über die Anionen vorhanden, sie sind also reaktionsfähig, umsomehr, da sie sich, chemisch gesprochen, in statu nascendi befinden.

Der im Molekularzustande befindliche Niederschlag kann aber gleichfalls noch in chemische Reaktion treten. In welchem Grade eine solche Reaktion eintritt, bezw. die Geschwindigkeit dieser letzteren Reaktion kann man leicht unabhängig von elektrolytischen Vorgängen ermitteln. Z. B. die Reaktion von *Cu* oder *Zn* auf überschüssige Schwefelsäure findet man, indem man elektrolytisch gefälltes Metall in Säuren gleicher Konzentration bringt, und den Gewichtsverlust in einer gewissen Zeit, welcher

Digitized by Google

an bekannter Oberfläche eintritt, feststellt. Der Gewichtsverlust ist derselbe, wie der unter gleichen Umständen stattfindende am Niederschlag in der Zersetzungszelle.

Nicht so unmittelbar ergiebt sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die in Freiheit gesetzten Jonen. Wir kommen darauf bei der Elektrolyse durch Wechselströme zurück.

Sowohl die abgeschiedenen Jonen, als auch das bereits in den Molekularzustand übergegangene Metall können gegen mehrere Substanzen, einzeln oder gleichzeitig in Reaktion treten.

1. Reaktion gegen die Kathode selbst. Hierhin gehört die vorerwähnte Bildung von $Pt—H$ u. s. w., die Bildung von Ferro-Aluminium bei Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen in Gegenwart einer Eisenanode, die von Meidinger[1]) beobachtete Einwirkung des naszirenden Wasserstoffs auf $Fe_7 S_8$, krystallisirten Schwefelkies, nierenförmigen Wasserkies, wenn diese Substanzen als Kathoden verwendet werden, wobei $H_2 S$ entwickelt wird.

2. Reaktion gegen das Lösungsmittel. Vor Allem ist hier zu erwähnen die Abscheidung der Hydroxyde der Alkalien, wenn Alkalisalze aus wässriger Lösung zerlegt werden, wobei statt der freien Metalle Wasserstoff an der Kathode entwickelt wird.

3. Reaktionen gegen den in Lösung befindlichen oder geschmolzenen Elektrolyten. Es können hierfür an dieser Stelle nur einige Beispiele genannt werden, wie die Entstehung von Kupferchlorür bei Elektrolyse des Chlorids[2]) und die Abscheidung von Molybdän aus molybdänsaurem Ammonium[3]), welche sekundär erfolgt durch das

[1]) Dingler's Polyt. Journ., Bd. 148 (1858), S. 360.
[2]) Jonas, Pogg. Ann., Bd. 58 (1843), S. 210.
[3]) Gahn, Gilb. Ann. Bd. 14 (1803), S. 235.

Digitized by Google

naszirende Ammonium, obwohl das Molybdän in diesen Verbindungen zum Anion gehört.

4. Reaktion gegen Substanzen, welche zufällig oder absichtlich oder auch durch Diffussion von der Anode her an die Kathode gelangt sind. So scheidet sich nach Jacobi[1]) an der Kathode nicht mehr ein volles Aequivalent *Cu* ab, wenn die Stromdichte sehr klein ist, weil sich Oxydulsalz bildet. Vollkommen neutrale Lösung zeigt die Anomalie nicht. Dem Praktiker ist hinreichend bekannt, dass *Cu* im Raffnir- oder Galvanisirungsprozess nicht dem Faraday'schen Gesetz entsprechend aus angesäuerter Lösung ausgefällt wird. Bei Zink ist die Wiederlösung noch auffälliger. Der Verfasser hat auch Aluminium aus wässrigen Lösungen der Doppelsalze gewonnen, indessen fing der Niederschlag bald an, sich wieder zu lösen, sobald durch Diffusion freie Säure bis zur Kathode gekommen war. Aus der grossen Fülle der möglichen Reaktionen dieser Art sollen nur einige herausgegriffen werden. Die Beobachtungen von Hisinger und Burzelius[2]), dass in der Elektrolyse entstandener Wasserstoff im Stande ist, brenzliche Oele zu zerlegen und an der Kathode Kohle abzuscheiden. Ebenso zerlegt nach E. Becquerel[3]) naszirender Wasserstoff in der Lösung befindlichen Schwefelkohlenstoff und bildet mit den Zersetzungsprodukten Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff. Oder auch der Wasserstoff kann sich nach demselben mit Jod, Brom, Chlor zu Jodwasserstoff, Bromwasserstoff[4]) vereinigen, welche im weiteren Verlaufe der Elektrolyse selbst zerlegt werden. Hierher gehört ferner

---

1) Bullet. d. St. Petersbourg, Bd. 9 (1855), S. 333 u. Dupré, Archias N. S. Bd. 35 (1857), S. 99.

2) Gilb. Ann., Bd. 27 (1807), S. 296.

3) Compt. rend., Bd. 56 (1863), S. 237.

4) Dorees Repert., Bd. 8, S. 74.

Digitized by Google

die von Gore[1]) untersuchte chemische Korrosion der Metallniederschläge und die von J. Vanni[2]) beobachtete scheinbare Veränderung des elektrochemischen Aequivalents des Kupfers. Endlich seien noch erwähnt, die durch den Einfluss des in der Lösung befindlichen Sauerstoffs hervorgerufene Bildung schwimmender Blättchen[3]), und die von Schuster und Crosley[4]) gefundene Thatsache, dass gleichfalls durch den Sauerstoff in der Lösung das elektrochemische Aequivalent des Silbers etwas kleiner ausfällt, wenn es unter Atmosphärendruck erhalten wird, als wenn die elektrolytische Zelle sich im Vakuum befindet.

Wenn die genannten Reaktionen auch verschiedener Herkunft sind und verschieden schnell verlaufen, so kann man doch die mathematische Form für alle einheitlich wählen und die durch die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten bedingten Abweichungen der wirklich erhaltenen Niederschlagsmenge vom Faraday'schen Gesetz als Summe in Rechnung stellen. Ist dl die kleine Strecke, um welche irgend eine der reagirenden Substanzen gegen den fertig gebildeten Niederschlag oder die sich abscheidenden Kationen in der kleinen Zeit dt fortschreitet, so nennen wir $\frac{dl}{dt}$ die lineare Reaktionsgeschwindigkeit. An dem Flächenelement dq, senkrecht zu dl tritt dann in der Zeit dt die Menge des niederzuschlagenden oder niedergeschlagenen Körpers in Reaktion:

$$s \cdot dq \cdot \frac{dl}{dt}\, dt,$$

wenn s das spezifische Gewicht der Substanz ist. Das spezifische Gewicht der freien Jonen ist freilich nicht

[1]) Proced. of the Roy. Soc., Bd. 36 (1891), S. 214.
[2]) Wied. Ann., Bd. 44 (1891), S. 214.
[3]) Mylius u. Fromm, Wied. Ann., Bd. 51 (1894), S. 593.
[4]) Proc. of the Roy. Soc., Bd. 50, S. 344.

Digitized by Google

nothwendig dasselbe, wie das des fertigen Niederschlags. Dem gegenüber kann die Reaktionsgeschwindigkeit als relative Geschwindigkeit definirt werden. Ist $dM\,dq$ das während dieser Zeit an dq in Reaktion getretene Molekulargewicht, so ist

$$dM = s \cdot \frac{dl}{dt} \cdot dt.$$

Ist ferner i_0 die Stromdichte und g das elektrochemische Aequivalent der in Reaktion tretenden Substanz, so scheidet sich primär durch die Stromwirkung aus:

$$g \cdot i_0 \cdot dq \cdot dt.$$

Von dieser primär abgeschiedenen Menge subtrahiren sich die durch sekundäre Reaktion absorbirte Menge: $\Sigma s \cdot dq \frac{dl}{dt} dt$. Es wird also die wirkliche Ausbeute G in der Zeit von t_0 bis t_1 und an der Fläche q:

$$G = \int_{t_0}^{t_1}\int_{q} \left(g \cdot i_0 - s\Sigma \frac{dl}{dt}\right) dq \cdot dt.$$

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dl}{dt}$ der sich eben abscheidenden Jonen so gross, dass

$$\Sigma \frac{dl}{dt} \geqq \frac{g \cdot i_0}{s}$$

ist, so schlägt sich überhaupt kein Metall nieder, sondern man erhält nur die sekundären Reaktionsprodukte, wie bei den Alkalimetallen unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen in wässriger Lösung.

Wird z. B. Zink aus stark sauren Lösungen auf eine Zn-Kathode mit geringen Stromdichten niedergeschlagen, so löst sich von der Kathode noch Zink auf. Dies ist die Bedeutung, dass $\frac{g\,i_0}{s} - \Sigma \frac{dl}{dt}$ auch negativ werden kann.

Digitized by Google

42. Die Reaktionen an der Anode.

Die Anode kann, ebenso wie die Kathode, mit dem Elektrolyten unmittelbar in Reaktion treten. Die Zelle wirkt dann wie ein galvanisches Element, welchem von aussen her noch elektrische Energie zugeführt wird, und die zugeführte und die in der Zelle erzeugte elektromotorische Kraft addiren sich. Wir können hier diese Reaktion ausser Betracht lassen und uns auf die möglichen Reaktionen des ausgeschiedenen oder in statu nescendi befindlichen Anions beschränken.

Eine der wichtigsten Reaktionen ist die des Anions im Entstehungszustande gegen die Kathode selbst. Die elektrische Arbeit, welche bei dieser Lösung der Anode frei wird, subtrahirt sich von der elektrischen Arbeit der Zerlegung des Elektrolyten. Wird z. B. eine Lösung von $CuSO_4$ in Gegenwart einer Cu-Anode elektrolysirt, so löst sich innerhalb gewisser Grenzen der Stromdichte von der Anode ebensoviel, als sich an der Kathode abscheidet. Die Lösung bleibt neutral, und in dem Elektrolyten wird nur die Ohm-Joulé'sche Wärmearbeit geleistet, da sich die Arbeit der Zerlegung von $CuSO_4$ und der Bildung einer äquivalenten Menge von $CuSO_4$ aufhebt.

Die Lösung der Anode wird man aber nicht als unmittelbare Folge der Stromwirkung, sondern als sekundären, wenn auch elektromotorisch wirksamen, Vorgang ansehen müssen, da bei grossen Stromdichten sich das Cu der Anode nicht mehr vollständig löst, vielmehr das Anion als H_2SO_4 im Ueberschuss an der Anode[1]) auftritt. Bei gegebener Temperatur ist die lineare Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dl}{dt}$ von der Konzentration des sich abscheidenden Anions abhängig, aber auch von der Konzentration des Anodenmaterials. Sobald

---

[1]) **Magnus, Pogg. Ann., Bd. 102 (1857), S. 102.**

Digitized by Google

$$g i_0 > s \cdot \frac{dl}{dt}$$

wird, worin s das spezifische Gewicht, g das elektrochemische Aequivalent des Elektrodenmaterials ist, bleibt Anion im Ueberschuss, und man erhält die Menge des überschüssigen Anion aus der Differenz der Abscheidungs- und der Reaktionsgeschwindigkeit.

Dass die Reaktion des Anions auch von der Konzentration des Anodenmaterials bezw. der der Reaktion dargebotenen Oberfläche abhängt, geht u. A. aus der Beobachtung von Schiel[1]) und Berthelot[2]), nach welcher sich schwammiges Gold in verdünnter Schwefelsäure schnell auflöst und an der Kathode später abgeschieden wird, während aus der Lösung ein schwarzblaues Pulver ($Au_2 O$?) ausfällt.

Ja, auch Körper, welche gewöhnlich als elektrolytisch sehr indifferent angesehen werden, sind dies keineswegs vollständig. Nach Tommasi[3]) löst sich Platin in konzentrirter Lösung von HCl. Der Verfasser hat selbst wiederholt bei Elektrolyse von Chloriden der Alkalimetalle eine allmähliche Auflösung der Platinanode beobachtet und einen schwarzen, feinpulvrigen Niederschlag auf der Kathode erhalten, der wohl kaum etwas anderes sein konnte, als Platinschwarz. Selbst Kohle ist nicht unempfindlich gegen die Reaktion. Nach Bartoli und Papasogli[4]) löst sich Kohle in $H_2 SO_4$ und in verdünnter HNO_3 und bildet Graphitsäure ($C_{11} H_4 O_5$). Auch Retortenkohle disaggregirt zu einer schwarzen Masse, welche von den Beobachtern Mellogen oder Mellitogen genannt wird. Diese Masse oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Mellitsäure und ihren Derivaten. Mit dem Vorigen

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 159 (1876), S. 493.

[2]) Compt. rend., Bd. 89 (1879), S. 683.

[3]) Compt. rend., Bd. 95 (1882), S. 689.

[4]) Nuov. Cimento [3], Bd. 8 (1880), S. 278; [3], Bd. 10 (1881), S. 274 und Beibl. z. d. Ann., Bd. 5, S. 201 und Bd. 6, S. 117.

Digitized by Google

stimmt auch die Angabe von M. Le Blanc[1]) überein, dass die elektromotorische Kraft der merklichen Zersetzung vom Material der angewendeten Elektrode, ob Platin oder Kohle, abhängt.

Eine Folge der Reaktion des Anions auf die Kathode ist die schon Hittdorf bekannte, nicht erst von Pagliani[2]) gefundene, sondern jedem Praktiker geläufige Erscheinung, dass bei grossen Stromdichten, etwa das $CuSO_4$, an der Anode auskrystallisirt, sobald das neugebildete $CuSO_4$ nicht mehr Zeit hat, sich im Lösungswasser zu lösen.

Eine weitere Folge der Reaktion des Anions auf die Anode ist die Passivität des Eisens und Aluminiums[3]), welche hier nur kurz berührt werden soll.

Das Anion kann auch wieder auf das Lösungsmittel reagiren; z. B. kann frisch abgeschiedenes Chlor unter Einwirkung des Lichts das Wasser zersetzen und HCl bilden, oder, das Wasser wird sich bei niedrigen Temperaturen und grossen Stromdichten[4]) zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiren.

Sehr häufig tritt eine Reaktion des Anions auf den Elektrolyten ein. Wird Schwefelsäure elektrolysirt, so zerlegt sich diese primär in H_2 und SO_4. Das Anion SO_4 spaltet sich in SO_3, welches in Lösung geht und in O. Das O im Entstehungszustande bildet nach Richarz[5]) leicht Ozon oder Ueberschwefelsäure, deren Anhydrid S_2O_7 ist.

Praktisch nutzbar gemacht werden, wie bei der Darstellung von Chloroform und Jodoform, die sekundären

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 12 (1893), S. 333.

[2]) Beibl. z. d. Annalen, Bd. 12, S. 211.

[3]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 102 (1857), S. 265; Keir, Philos. Transact. 1790, S. 359; Schönbein, Pogg. Ann., Bd. 57 (1842), S. 63.

[4]) Richarz, Wied. Ann., Bd. 24 (1885), S. 183.

[5]) a. a. O.

Digitized by Google

Reaktionen des Anions auf zufällig oder absichtlich in die Lösung gebrachte Körper oder auch auf solche Körper, welche von der Elektrolyse an der Kathode herstammen. So wird nach E. Becquerel[1]) Schwefelkohlenstoff durch frisch gebildeten Sauerstoff an der Anode zu Kohlensäure und Schwefelsäure oxydirt, ebenso nach Hisinger und Berzelius[2]) brenzliche Oele zu Kohlenoxyd; Bromwasser und Jodwasser geben nach Riche[3]) mit O die Bromsäure und Jodsäure. Endlich seien hier noch die Bildungen von unterchlorigsaurem und chlorsaurem Salze aus der Reaktion von Cl auf das von der Kathode herstammende Hydroxyd der Alkalimetalle erwähnt, über welche wir Lidoff und Tichomiroff[4]) und in neuester Zeit F. Oettel[5]) Untersuchungen verdanken.

Da das Anion nur aus binären Verbindungen in Form freier Atome ausscheidet, sonst aber in Form von Atomgruppen, wie SO_4, welche für sich nicht bestehen und auch nicht zu geschlossenen Molekeln zusammentreten können, so können bei dem Zerfall des Anions und dem Zusammentritt der Zerfallsprodukte zu Molekeln Reaktionen zwischen den Zerfallsprodukten selbst vorkommen. Das Beispiel der Entstehung der Ueberschwefelsäure ist bereits genannt worden. Zahlreich sind diese Reaktionen bei der Elektrolyse organischer Stoffe, von denen nur einige hier aufgeführt werden mögen. Nach Brester[6]) zerfällt ameisensaures Kali primär in K und CHO_2. Die Ameisensäure bildet sich dabei wie H_2SO_4 aus einem schwefelsauren Salze, wobei sich O

[1]) Compt. rend., Bd. 56 (1863), S. 237.

[2]) Gilb. Ann., Bd. 27 (1807).

[3]) Compt. rend. Bd. 46 (1858), S. 348.

[4]) Journ. d. russ. phys. Ges., Bd. 14 (1882), S. 341 u. Beibl. z. d. Ann., Bd. 7, S. 613.

[5]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894, S. 90 u. S. 354.

[6]) Arch. neederl. d. sciences exactes, Bd. 1 (1866), S. 296.

Digitized by Google

abspaltet. Das frei werdende O kann aber einen Theil der Ameisensäure oxydiren, sodass CO_2 entwickelt wird. Essigsaures Kali zerfällt nach Kolbe und Kempf[1]) primär in gleicher Weise. Der Essigsäurerest theilt sich entweder nach der Gleichung:

$$C_2H_3O_2 = CO_2 + CH_3,$$

wobei zwei CH_3 zu Dimethyl C_2H_6 zusammentreten, oder es bildet sich Essigsäure und Sauerstoff nach der Gleichung:

$$2C_2H_3O_2 + H_2O = 2 \cdot HC_2H_3O_2 + O.$$

Der abgespaltene Sauerstoff kann wieder seinerseits einen Theil des Dimethyls oxydiren. Nebenher entstehen noch Ameisensäure und essigsaures Methyl.

Bartoli und Papasogli[2]) haben bei der Elektrolyse von Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure ihr Mellogen erhalten, bei Gegenwart von Phosphorsäure Phosphomellogen.

Die Ausdrücke für die in Reaktion getretenen Mengen bleiben dieselben, wie die in § 41 angeführten.

43. Reaktionen von zusammengesetzten Anoden[3].)

Die elektrochemische Praxis bietet eine Reihe von Prozessen, bei welchen die Anode nicht aus einem einfachen Körper, etwa dem an der Kathode niederzuschlagenden Metall oder einer einheitlichen Verbindung dieses Metalls besteht, sondern aus einem physikalischen Gemisch mehrerer Körper. Das abgeschiedene Anion kann in Reaktion gegen alle diese Körper treten. Dabei können unter den Reaktionsprodukten unter einander oder gegen die Bestandtheile der Anode Wechselwirkungen eintreten.

Ein naheliegendes Beispiel ist die elektrolytische Raffination des Kupfers. Enthält das Rohkupfer Eisen, so wird das abgeschiedene SO_4 Kupfersulfat und Eisen-

---

[1]) Journ. f prakt. Chem. N. F., Bd. 4 (1871), S. 46.

[2]) Nuov. Cimento [3], Bd. 10 (1882), S. 274 und Beibl. z. d Ann., Bd. 6, S. 392.

[3]) Bericht d. deutsch. elektroch. Ges. 1894, S. 39.

Digitized by Google

sulfat bilden. Das Eisen der Anode kann nun wieder einen Theil von $CuSO_4$ zu Cu reduziren und $FeSO_4$ bilden. Arsen aus der Anode wird durch den Sauerstoff, welcher sich von SO_4 abspaltet, oxydirt und bei genügender Konzentration durch sekundäre Reaktion mit an der Kathode abgeschieden, wo er dem Kupferniederschlag seine werthvollen Eigenschaften raubt. Die Edelmetalle können, wenn sie in Lösung gegangen sind, theilweise wieder ausfallen u. s. w. Die möglichen Vorgänge sind komplizirt und hängen von der Zusammensetzung der Anode ab.

Es sollen hier die ersten Reaktionen an einer zusammengesetzten Anode ins Auge gefasst werden, und zwar zuerst unter der Voraussetzung, dass nur ein Anion abgeschieden wird.

Bezeichnen $s_1 s_2 \ldots . s_n$ die spezifischen Gewichte der Komponenten der Anode, welche in Reaktion treten können, $\frac{dl_1}{dt} \frac{dl_2}{dt} \ldots \frac{dl_n}{dt}$ die linearen Reaktionsgeschwindigkeiten des Anions gegen diese Komponenten, so werden an dem Flächenelement dq in der Zeit dt in Reaction treten

$$s_1 \frac{dl_1}{dt} dq\, dt;\; s_2 \frac{dl_2}{dt} dq\, dt; \ldots s_n \frac{dl_n}{dt} dq\; dt.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten $\frac{dl_1}{dt} \frac{dl_2}{dt} \ldots$ hängen nicht nur von der Temperatur ab und von der Konzentration des Anions, sondern auch von der Konzentration des Komponenten der Anode. Wahrscheinlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional dieser Konzentration, sodass, wenn bei der reinen Substanz p Molekulargewichte in der Volumeneinheit enthalten sind, in der betreffenden Anode aber nur p_0 und $\frac{dL_1}{dt}$ die lineare Reaktionsgeschwindigkeit gegen die reine Substanz ist, wir erhalten $\frac{dl_1}{dt} = \frac{p_0}{p} \frac{dL_1}{dt}$.

Digitized by Google

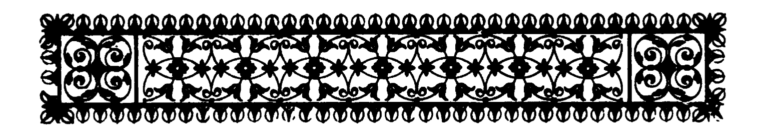
LIBRARY UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Bei Ueberschuss des Anion in Folge gesteigerter Stromdichte für einzelne Komponenten der Anode können sich weitere Komplikationen ergeben, indem das Anion auf andere Komponenten, für welche die Gleichheit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dl}{dt}$ und Abscheidungsgeschwindigkeit $\frac{g \cdot i_0}{s}$ noch nicht erreicht ist, aus dem molekularen Zustande heraus reagirt.

Sind mehrere Elektrolyten in der Lösung, aus welcher verschiedene Anionen abgeschieden werden, so bestimmt sich die Menge der einzelnen Anionen aus den partiellen Leitfähigkeiten der Elektrolyte (§ 33). Jedes einzelne Anion kann mit jeder der Komponenten der Anode in Reaktionen treten. Sind m Anionen zu berücksichtigen, so ergiebt sich ein System von $m \cdot n$ solcher Ausdrücke für die Mengen, wie sie eben gekennzeichnet sind.

Das Studium der sekundären Vorgänge ist für die Praxis von grosser Wichtigkeit. Man ist aber noch weit davon entfernt, befriedigenden Anhalt für die Reaktionsgeschwindigkeiten zu besitzen.

Digitized by Google



7. Abschnitt.

Elektrolyse durch Wechselströme.

44. Trennung und Wiedervereinigung.

Geht der Strom in bestimmter Richtung durch den Elektrolyten, so wird an der Kathode das Kation, an der Anode das Anion frei. Wird der Strom umgekehrt, so wechseln Anode und Kathode ihre Rollen. Erfolgt die Stromumkehr in genügend kurzer Zeit, so vereinigen sich die in den beiden entgegengesetzten Perioden abgeschiedenen Bestandtheile wieder [1]).

Die elektromotorische Kraft der Polarisation verschwindet an den Elektroden wieder, folglich wird die Arbeit der elektrolytischen Zerlegung Null und in dem Elektrolyten wird nur Wärmearbeit nach dem Ohm-Joule'schen Gesetz geleistet. Die meisten Widerstandsmessungen an Elektrolyten beruhen darum auf der Anwendung von Wechselströmen [2]).

Die Wiedervereinigung erfolgt aber nicht unter allen Umständen, sie ist abhängig von der Stromdichte und der Geschwindigkeit der Stromwechsel. Wird die Stromstärke, z. B. bei Elektrolyse von H_2SO_4 gross, so bildet

---

1) De la Rive, Archives de l'électricité, Bd. 1 (1841), S. 201; Compt. rend., Bd. 4 (1837), S. 835 und Poggend. Ann., Bd. 41, S. 153, Bd. 54, S. 381.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann., Bd. 49 (1893), S. 225.


Digitized by Google

sich Knallgas[1]), welches Ozon enthält; bei noch grösserer Stromdichte erhält man die Wärme- und Lichtentwickelung. Die wiedersprechenden Angaben von Maneuvrier und Chappuis[2]), welche als Stromdichte für die merkliche Zersetzung von H_2SO_4 3 Ampère auf das Quadratcentimeter, und von Ayrton und Perry[3]), welche nur $^1/_2$ Amp. für das Quadratcentimeter fanden, rührt daher, dass die Schnelligkeit der Polumkehr nicht berücksichtigt ist.

Eine mathematische Darstellung der Elektrolyse mittels Wechselströmen zwischen unlöslichen Anoden hat R. Malagoli[4]) gegeben, in welcher er auch die Darlegungen von Kohlrausch[5]), Mengarini[6]) und de Favero[7]) erörtert. Malagoli geht von den Untersuchungen von Crova[8]) und Bartoli[9]) über die elektromotorische Kraft der Polarisation einer Zersetzungszelle durch Gleichstrom aus.

Ist τ die Zeit, in welcher durch den Strom i an der Oberfläche q das Maximum der Polarisation E_0 erreicht wird, und nennt man die hierzu erforderliche Elektrizitätsmenge, bezogen auf die Flächeneinheit Q_0, so wird

$$Q_0 = \frac{1}{q}\int_0^\tau i\,dt.$$

Ist ferner T die Dauer einer halben Periode des Wechselstroms, d. h. die Dauer je eines Stromimpulses

---

[1]) E. Drechsel, Kolbes Journ., Bd. 29 (1884), S. 229.

[2]) Compt. rend., Bd. 106 (1888), S. 1719.

[3]) La lum. électr., Bd. 29 (1888), S. 101.

[4]) La lum. électr., Bd. 47 (1893), S. 451 u. S. 610.

[5]) Poggend. Ann., Bd. 148.

[6]) Atti della R. Ac. dei Lincei [4], Bd. 6 (1890) und The Electrician, 1891.

[7]) Atti della R. Ac. dei Lincei [4], Bd. 7 (1891).

[8]) Ann. d. phys. et d. chim., Bd. 68 (1863).

[9]) Nuov. Cimento [3], Bd. 7, S 234.

Digitized by Google

gleicher Richtung, so wird die Elektrizitätsmenge während eines solchen Impulses für die Flächeneinheit:

$$Q = \frac{1}{q}\int_0^T i\,dt.$$

Nur in dem Falle, dass $Q > 2\,Q_0$ bezw. $T > 2\tau$ ist, soll dauernde Zersetzung eintreten. Für einen Strom, welcher das Sinusgesetz befolgt:

$$i = a \sin\frac{\pi t}{T},$$

wird für die Menge der abgeschiedenen Substanz abgeleitet:

$$G = 2g \cdot t\frac{a}{\pi}\left(1 - \frac{\pi}{Ta}\int_0^\tau i\,dt\right).$$

Bei den Ableitungen ist vorausgesetzt, dass der gesammte Widerstand des Schliessungskreises für den Wechselstrom hinreichend gross ist, sodass die Vorgänge in der Zersetzungszelle den Strom nur unmerklich beeinflussen.

Wir wollen versuchen, uns auf anderem Wege die Vorgänge der Wechselstrom-Elektrolyse zurecht zu legen. Wir nehmen der Einfachheit halber an, die Stromdichte i_0 sei für alle Theile der einen Elektrode in der Zersetzungszelle dieselbe. An der Flächeneinheit der Elektrode wird dann während der einen Phase gleicher Richtung die Menge des Jons 1 abgeschieden:

$$g_1\int_0^T i_0\,dt,$$

wenn T die Dauer der Phase, also 2T die Dauer der ganzen Periode, ist. In der zweiten Phase derselben Periode wird von dem Jon 2 abgeschieden:

$$g_2\int_0^T i_0\,dt.$$

Digitized by Google

Denken wir uns nun die beiden Phasen so gewählt, dass in der ersten Phase noch keine Entwickelung von Gas u. s. w. erfolgt, sondern, dass die ganze Menge an der Elektrode haften bleibt, dass aber andererseits, wenn $\int_0^T i_0\,dt$ grösser würde, eine Entwickelung eintreten würde und endlich, dass in der zweiten Phase der Periode die Gesammtmenge wieder durch $g_2 \int_0^T i_0\,dt$ in den ursprünglichen Zustand der Elektrolyten zurückgeführt würde, so erhalten wir, da $g_1 \int_{t_1}^{t_2} i_0\,dt - s_1 \int_{t_1}^{t_2} \frac{dl}{dt}\,dt$ (§§ 40 und 41) die Menge des freien Jons ist:

$$g_1 \int_0^T i_0\,dt - s_1 \int_0^T \frac{dl}{dt}\,dt = o$$

oder

$$g_1 \int_0^T i_0\,dt = s_1 \int_0^T \frac{dl}{dt}\,dt.$$

Anstelle von $\int_0^T i_0\,dt$ und $\int_0^T \frac{dl}{dt}\,dt$ schreiben wir $T \frac{1}{T} \int_0^T i_0\,dt$ und $T \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dl}{dt}\,dt.$ Es ist dann

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{dl}{dt}\,dt = \frac{g_1}{s_1} \frac{1}{T} \int_0^T i_0\,dt$$

die Grösse, $\frac{1}{T} \int_0^T \frac{dl}{dt}\,dt$ ist die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit während einer Phase und $\frac{1}{T} \int_0^T i_0\,dt$ die mittlere Stromstärke. Die mittlere Stromstärke beim Zersetzungspunkt ist also ein Maass für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit.

Digitized by Google

Die durch diese mittlere Stromstärke des Zersetzungspunktes definirte von dem Jon 1 in Reaktion tretende Menge ist zugleich die grösste Menge, welche bei der Elektrizitätsmenge $\int_0^T i_0 dt$ in Reaktion treten kann, jede grössere Elektrizitätsmenge scheidet freie Substanz ab, welche nicht mehr gebunden wird. Bezeichnen wir die mittlere Stromdichte des Zersetzungspunktes mit I_0, die zugehörige Dauer mit T_0, so wird für einen beliebigen Wechselstrom während einer Periode, bei welchem $\int_0^T i_0 dt > I_0 T_0$ ist, von dem Jon 1 an der Flächeneinheit der einen Elektrode erhalten:

$$G_1 = g_1 \int_0^T i_0 dt - g_1 T_0 I_0 \text{ [1]}$$

oder

$$G_1 = g_1 \int_0^T i_0 dt \left(1 - \frac{T_0 I_0}{\int_0^T i_0 dt} \right).$$

In der letzten Form wird der Ausdruck für G_1 von derselben Gestalt, wie der von Malagoli erhalten. Unsér Ausdruck sieht aber ganz ab von dem Gesetz, welchem die Stromstärke in der Zeit folgt. Es ist $T_0 I_0$ identisch mit $\int_0^\tau i_0 dt$ a. a. O.

45. Zerlegungsarbeit bei Wechselstrom.

Die Arbeit der Zerlegung für die Menge G_1 wird:

$$\int_0^{2T} i_0 \Delta dt = \left(\Delta \int i_0 dt - \int \left(\overline{\int i_0 dt) \frac{d\Delta}{dt} dt} \right)_0^{2T},$$

wenn Δ die jeweilige elektromotorische Kraft der Polarisation in der Zersetzungszelle bedeutet. Ist $\int i_0 dt = T_0 I_0$,

[1]) Dasselbe Resultat lässt sich aus dem Gesetz der Massenwirkung: $v = k c_1 c_2$ strenger, aber nmständlicher ableiten.

Digitized by Google

so ist dies in beiden Phasen gleich aber entgegengesetzt. Die Ausdrücke heben sich gegenseitig auf; mithin ist die Arbeit der Zerlegung Null; d. h. solange keine dauernde Zerlegung stattfindet, ist nur Wärmearbeit, entsprechend dem wahren Widerstande des Elektrolyten zu leisten.

46. Wechselstrom-Elektrolyse mit löslichen Elektroden.

Wir denken uns die in den Elektrolyten, welcher sich nicht mehr zwischen unlöslichen, sondern löslichen Elektroden befindet, etwa $Cu\,SO_4$ zwischen Cu-Elektroden, Wechselströme so grosser Elektrizitätsmenge in jeder Periode hineingesandt, dass an den Elektroden bei einem Ueberschreiten dieser Elektrizitätsmenge freie Säure und freies Metall abgeschieden würde. Die Dauer der Periode sei wieder T, die Stromdichte i_0. Bezeichnen wir weiter die lineare Reaktionsgeschwindigkeit des Anions mit $\frac{dl'}{dt}$, so wird die Menge wirklich abgeschiedenen Kations Null. Wir haben also

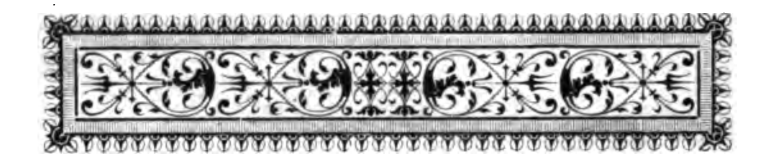
$$g_1\int_0^T i_0\,dt - s_1\int_0^T \frac{dl'}{dt}\,dt - s_1\int_0^T \frac{dl}{dt}\,dt = o.$$

Nun ist aber $s_1\int_0^T \frac{dl}{dt}\,dt = g_1 T_0 I_0$. Es wird also

$$\int_0^T \frac{dl'}{dt}\,dt = \frac{g_1}{s_1}\int_0^T i_0\,dt - \frac{g_1}{s_1} T_0 I_0 \quad \text{oder}$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T \frac{dl'}{dt}\,dt = \frac{g_1}{s_1}\left(\frac{1}{T}\int_0^T i_0\,dt - \frac{T_0}{T} I_0\right).$$

Man kann also durch Ermittelung dieser grössten Stromdichte, bei welcher freies Metall und freies Anion dauernd abgeschieden wird, auch die im Maximum während einer Zeit T in Reaktion tretende Menge des Anions gegen das feste Elektrodenmaterial ermitteln.



8. Abschnitt.

Der elektrische Lichtbogen.

47. Die Vorgänge im Lichtbogen.

Bei gewissen Prozessen der Praxis, welche öfters als elektrochemische angesehen werden, kann man im Zweifel sein, ob dieselben überhaupt elektrochemischer Natur in engerem Sinne, insbesondere Vorgänge in elektrischen Lichtbogen sind. Es sei hier der sog. Cowles-Prozess genannt. Vielleicht spielt dort nur die thermische Wirkung des Stromes eine Rolle, welche in einem Leiter von hohem Widerstande die zur Zerlegung erforderliche Wärme erzeugt. Es giebt aber Reduktionsvorgänge, welche durch den elektrischen Lichtbogen hervorgerufen werden. Leider sind die theoretischen Forschungen über denselben noch bei weitem nicht ausreichend, um mit einiger Sicherheit die Einzelheiten der Vorgänge erklären zu können. In erster Linie fehlt der Nachweis eines analogen Gesetzes, wie des Faraday'schen Gesetzes. Zwar wird hier und da nach dem Faraday'schen Gesetz gerechnet; zum mindesten dürfte in den Rechnungen aber die Werthigkeitsziffer ν zweifelhaft sein. Es kann sich somit hier nicht um ausgebildete Theorien handeln, wenn von den Vorgängen im Lichtbogen gesprochen wird, sondern mehr um Wahrscheinlichkeiten nach Ansicht des Verfassers.

Digitized by Google

Die thermische Wirkung im Lichtbogen ist danach gewiss von Einfluss auf die Vorgänge im Lichtbogen. Gase, welche an sich nicht leiten, werden durch Erwärmung in mehr oder minder erheblichem Grade leitend, wie die elektrische Leitung der Flamme zeigt. Die elektrisch leitenden Gase können durch Wärmezuführung in Jonen gespalten sein, ähnlich wie geschmolzene Elektrolyte. Sv. Arrhenius[1]) hebt zwar hervor, dass es Schwierigkeiten bereitet, Gase, wie N_2, O_2, oder H_2 als dissoziirt und in den einzelnen Atomen als entgegengesetzt geladen anzunehmen, indessen darf man nicht vergessen, dass die Dissoziation und Ladung erst von aussen her, sei es durch Wärmezuführung, wie bei dem Entstehen des gewöhnlichen Lichtbogens oder durch elektrische Kräfte, wie denen der Entladung erfolgt. Bei Salzdämpfen würde die Annahme elektrolytischer Dissoziation keine Schwierigkeiten bereiten.

Für die Ansicht des Verfassers[2]) sprechen die Untersuchungen von A. Schuster[3]), Elster und Geitel[4]), dass Gase nur leiten, indem sie elektrisch zerlegt werden, ferner auch die Angabe von Arrhenius[5]), dass Eisen und Nickel in der Bunsenflamme gegen Platin eine elektromotorische Kraft zeigen, welche, wie in Elektrolyten, vom Eisen oder Nickel zum Platin geht.

Manche Streiflichter auf die Natur des Lichtbogens werfen die Untersuchungen von L. Arons[6]) über den Bogen zwischen Quecksilberelektroden bei starken Verdünnungen. Es gelang ihm, in Glasröhren ohne zu starke Erhitzung den Lichtbogen zu unterhalten. Nun ist Queck-

---

[1]) Wied. Ann., Bd. 42 (1891), S. 18.

[2]) Exner's Repert. d. Phys., 1890, S. 54.

[3]) Proceed. Roy. Soc., Bd. 37 (1884), S. 317.

[4]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. Math.-Natw. Kl., Bd. 97, Okt. 1888.

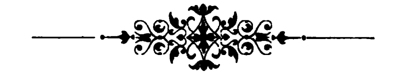
[5]) a. a. O.

[6]) Wied. Ann., Bd. 47 (1892), S. 767.

Digitized by Google

silberdampf einatomig, könnte also elektrolytisch nicht leiten; elektrolytisch leiten könnten nur die Reste der Gase und sekundär Quecksilberdampf zum Leuchten bringen. Dagegen entwickelten Amalgame von *Zn* sehr starke Erhitzung, ebenso Stücke von Aluminium, welche auf den Quecksilberflächen schwammen.

Erscheint dem Verfasser auch seine Annahme begründet, dass der elektrische Lichtbogen ein elektrolytischer Vorgang ist, so scheint es ihm doch verfrüht, auf mögliche Reaktionen im Lichtbogen oder in der Nähe desselben oder auf die Arbeitsgrössen im Lichtbogen einzugehen.

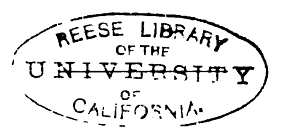


Digitized by Google

Namen-Register.

(Die neben den Namen stehenden Zahlen sind diejenigen der Seiten.)

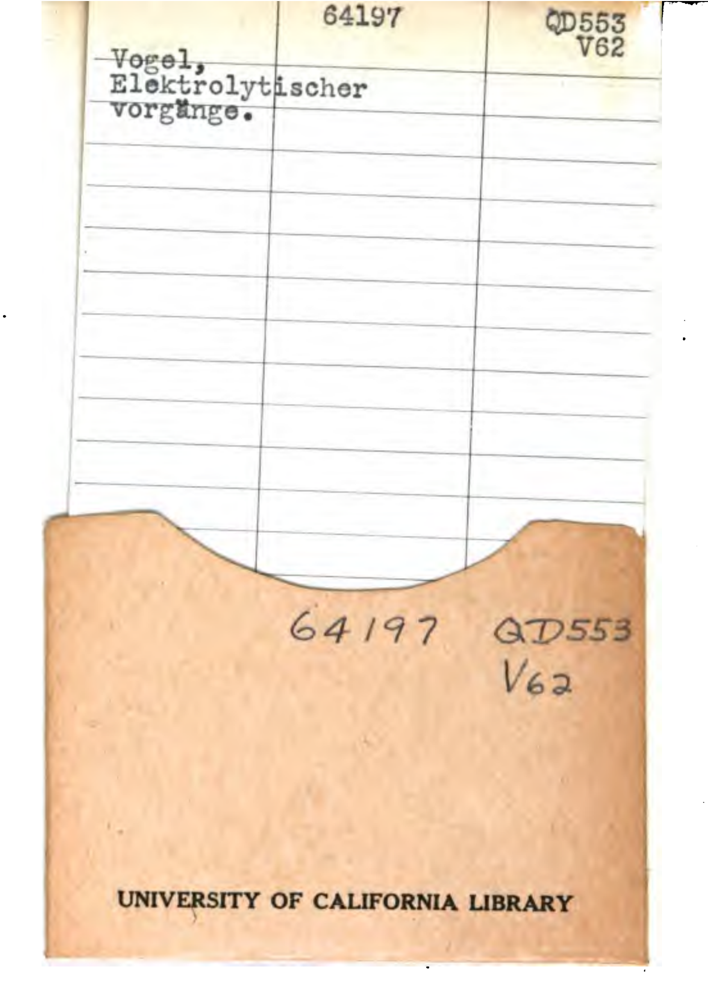
Digitized by Google


REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google


64197 QD553 V62

Vogel,
Elektrolytischer
vorgänge.

64197 QD553
V62

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google

